

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXV.

*I. Ueber die Verdampfung von den einzelnen
Theilen einer kreisförmigen freien Oberfläche;
von A. Winkelmann.*

Im Jahre 1882 hat Hr. Stefan¹⁾ theoretisch nachgewiesen, dass die Verdampfungs menge einer Flüssigkeit von einer freien Oberfläche nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, dem Flächeninhalte der Oberfläche proportional ist, sondern einer anderen Grösse, z. B. bei kreisförmigen Oberflächen dem Durchmesser derselben. Die Erklärung dieses theoretischen Resultates ist durch Stefan in den Worten gegeben: „Die nahe dem Rande liegenden Theile der Oberfläche der Flüssigkeit senden viel mehr Dampf aus, als die in der Mitte liegenden. Die Strömungslinien, welche aus der ersteren austreten, divergiren, und die Flächen gleichen Druckes liegen hier näher aneinander, als über der Mitte, aus welcher die Strömungslinien nahezu parallel zu einander austreten.“ Für den Fall einer kreisförmigen Oberfläche ergibt sich nach Stefan, dass die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus der Flüssigkeit aufsteigt, Hyperbeln sind, deren gemeinschaftlicher Mittelpunkt mit dem des Kreises zusammenfällt, und deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen.

Hr. Sresnewsky²⁾ hat durch die Beobachtung der Verdampfung an Tropfen gezeigt, dass die Menge der verdampften Flüssigkeit „ungefähr proportional dem Umfange, nicht aber der Oberfläche der Tropfen“ ist. An einer anderen Stelle sagt Sresnewsky, dass die in der Zeiteinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge direct proportional der linearen

1) Stefan, Wied. Ann. 17. p. 550. 1882.

2) Sresnewsky, Beibl. 7. p. 888. 1883.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXV.

Dimension der verdampfenden Oberfläche ist, ein Resultat, welches eine directe Bestätigung der Stefan'schen Forderung enthält.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, den Unterschied der Verdampfungsmengen an verschiedenen Stellen der Oberfläche direct nachzuweisen und zu messen.

§ 1. Die Anordnung der Versuche war folgende. Ein cylindrisches Glasgefäß von 7,5 cm Höhe und 6,5 cm innerem Durchmesser war an einer Seite abgeschliffen und das ausgeschnittene Stück durch eine planparallele Glasplatte von 1 cm Breite ersetzt. Diese Einrichtung hatte den Zweck, durch das Glas hindurch mit einem Mikroskop eine in dem Gefäß aufgestellte und mit einer Theilung versehene Röhre zu beobachten. Das Gefäß wurde mit seinem oberen abgeschliffenen Rande horizontal gestellt und dann mit Benzol bis zum Rande angefüllt. Durch eine kleine Mariotte'sche Flasche mit sehr enger Ausflussöffnung, welche einige Millimeter in die Flüssigkeit tauchte, wurde dafür Sorge getragen, dass die verdampfte Flüssigkeit wieder ersetzt wurde. In das so vorgerichtete Gefäß wurden zwei Röhrrchen gesetzt, welche eine Millimetertheilung trugen, und welche ebenfalls mit Benzol bis etwa 10 mm vom Ende gefüllt waren. Die Röhrrchen ragten gleich weit aus dem Flüssigkeitsniveau heraus; eines stand möglichst genau in der Axe des Gefäßes, das andere nahe am Rande. Ist der Druck des Benzoldampfes am Ende der Röhrrchen für beide Röhrrchen gleich, so muss die Verdampfung unter sonst gleichen Umständen ebenfalls für beide Röhrrchen gleich sein.

Setzt man voraus, dass die Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche im cylindrischen Gefäße an allen Stellen die gleiche ist, so wird auch der Dampfdruck an der Oberfläche überall derselbe sein. Da aber nach Stefan die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus der Flüssigkeit aufsteigt, nicht einander parallel sind, so sind auch die Flächen gleichen Druckes in verschiedenen Abständen von der Oberfläche nicht dieser parallel; diese Flächen liegen vielmehr in der Nähe des Randes näher aneinander, als über der Mitte.

Infol
Ra
einer
ches
fläch
lasse
schn

obac
Mikr
eine
Vert
dem
der
Quo
Wer
prop

sigk

Abst
in n
h

10,6
11,0
11,3
11,5
12,0
12,4

dan
der
sind
ben
auf
Th
war

Infolge dessen wird das Röhrchen, welches in der Nähe des Randes aus der Flüssigkeit hervorragt, an seinem Ende einen kleineren Dampfdruck haben, als das Röhrchen, welches in der Mitte ebenso hoch aus der Flüssigkeitsoberfläche heraussteht. Es wird sich dieses dadurch erkennen lassen, dass aus dem Röhrchen in der Nähe des Randes die schnellere Verdampfung stattfindet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zweier Beobachtungsreihen wiedergegeben; dieselben wurden mit zwei Mikroskopen mit Mikrometertheilung ausgeführt, welche eine 35-, resp. 25fache Vergrößerung besaßen. Die erste Verticalreihe gibt den Abstand h des Flüssigkeitsniveaus in dem Rohre vom Ende desselben zur Zeit t an, welche in der zweiten Reihe dargestellt ist. Die vierte Reihe gibt den Quotienten $(t_1 - t_0) / (\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0))$, dessen reciproker Werth der in der Zeiteinheit erfolgten Verdampfungs menge proportional ist; die Einheiten sind Minuten und Millimeter.

Tabelle I.

Der Abstand der Rohrenden von der Oberfläche der Flüssigkeit beträgt 2,5 mm.

Rohr in der Mitte			Rohr in der Nähe des Randes			Verhältnisse der Verdampfungs- mengen
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	
10,643	8 ^b 42'		10,288	8 ^b 42'		
11,063	9 20	8,32	10,760	9 20	7,65	1,09
11,346	9 56	11,04	11,080	9 56	10,12	1,10
11,571	10 24		11,380	10 24		
12,000	11 21	11,04	11,844	11 21	10,58	1,04
12,417	12 10	9,62	12,288	12 10	9,15	1,05

Die Beobachtungen zeigen, dass in der That die Verdampfung in der Nähe des Randes schneller erfolgt, als in der Mitte, wie die Stefan'sche Theorie es verlangt. Indess sind die Unterschiede nach dem Obigen nur gering, dieselben bewegen sich zwischen 4 und 10 Proc. Eine Rechnung, auf welche ich später zurückkommen werde, ergibt, dass die Theorie bedeutend grössere Unterschiede verlangt. Daher war zu vermuthen, dass die Versuchsanordnung den theore-

tischen Voraussetzungen nicht entspricht. Die Röhren, welche aus der Flüssigkeit hervorragen, bringen durch die Capillaranziehung eine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche und damit nothwendig eine Verzerrung der Strömungslinien hervor. Dazu kommt noch, dass die Wandstärke der Röhren von grossem Einfluss auf die Verdampfung aus denselben sein muss. An dem Ende der Röhren kann nur durch Diffusion der seitlich vorbeistreichenden Dampfmoecüle in den oberhalb der Röhre gelegenen Raum ein Dampfdruck sich bilden, abgesehen von den Dämpfen, welche aus dem Röhren selbst aufsteigen. Alle diese Umstände wirken dahin zusammen, dass am Ende der Röhren ein anderer Dampfdruck herrscht, als derjenige ist, welcher ohne Anwesenheit der Röhren an demselben Orte sein würde.

§ 3. Es wurden deshalb die Röhren aus der Flüssigkeit entfernt und dieselben umgekehrt, d. h. mit dem offenen Ende nach unten über der Flüssigkeit in einem bestimmten Abstände von deren Oberfläche aufgestellt. Die Röhren sind so enge (etwa 0,5 mm Durchmesser), dass die zu verdampfende Flüssigkeit nicht herabsinkt. Um aber über die Zulässigkeit einer derartigen Anordnung sicheren Aufschluss zu erhalten, wurde die Verdampfungsgeschwindigkeit in zwei Röhren beobachtet, von denen das eine das offene Ende nach unten, das andere nach oben hatte, ohne dass eine sonstige Einwirkung durch eine verdampfende Flüssigkeit stattfand. Es zeigte sich in der That, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit in beiden Röhren die gleiche ist, wie folgende zwei Versuchsreihen beweisen.

Tabelle II.

Rohr umgekehrt				Rohr aufrecht			
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_2$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$		Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_2$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	Verhältnis der Verdampfungs- geschwin.
21,658	9 ^h 23 ^m			21,140	9 ^h 24 ^m		
22,254	10 43,5	6,15		22,700	10 43,5	6,33	1,03
22,324	10 52			22,760	10 52		
22,794	11 51	5,53		23,228	11 51	5,48	0,99

Aus dem Verhältniss der Verdampfungsmengen, welches in der letzten Verticalreihe mitgetheilt ist, ergibt sich, dass die Verdampfung in beiden Röhren gleich schnell vor sich geht; die beobachteten Unterschiede von 3, resp. 1 Proc. liegen in beiden Reihen nach entgegengesetzten Seiten und sind an sich so klein, dass sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden können. Durch die vorstehenden Versuche ist somit erwiesen, dass die oben erwähnte Anordnung zulässig ist, dass also die Verdampfungsröhren, wenigstens in den hier benutzten Dimensionen, mit ihrem offenen Ende nach unten aufgestellt werden dürfen.

Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Versuche beziehen sich auf dasselbe Gefäss, welches schon früher benutzt wurde, von 6,5 cm Durchmesser. Die Röhren waren umgekehrt und hatten mit ihrem offenen Ende 2 mm Abstand von der Oberfläche der Flüssigkeit.

Tabelle III.

Rohr in der Mitte			Rohr in der Nähe des Randes			Verhältniss der Ver- dampfungs- mengen
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	
13,088	4 ^b 7,5 ^m	9,93	12,500	4 ^b 7,5 ^m	7,46	1,33
13,411	50,0	9,75	12,948	50,0	7,39	1,32
13,788	5 40,0		13,460	5 40,0		

Nach diesen Versuchen verdampfen in dem Rohre, welches in der Nähe des Randes aufgestellt ist, 32 bis 33 Proc. mehr, als in dem Rohre über der Mitte. Es ist hierdurch die Richtigkeit der Stefan'schen Darstellung, nach welcher von einer kreisförmigen Oberfläche in der Nähe des Randes eine stärkere Verdampfung stattfindet, als in der Mitte, direct nachgewiesen. Um einen Aufschluss zu gewinnen über den Einfluss, der die Benzoloberfläche auf die Grösse der Verdampfung in dem Rohre ausübt, wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher gleichzeitig in einem dritten Röhren die freie Verdampfung beobachtet wurde. Es ergaben sich folgende Resultate für den Ausdruck:

$$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)}.$$

Rohr in der Mitte über der Benzoloberfläche	Rohr in der Nähe des Randes der Benzoloberfläche ¹⁾	Rohr frei aufgestellt
20,2	14,2	5,86

Die freie Verdampfung geht also in dem vorliegenden Falle mehr als zwei-, resp. dreimal so schnell vor sich, als in den Röhren, welche in einem Abstände von 2 mm über der Benzoloberfläche sich befanden.

§ 3. Nach Stefan ist das auf die Einheit des Querschnittes reducirte Dampfvolumen, welches in der Zeiteinheit aus dem Rohre verdampft, gleich:

$$v = \frac{k}{h} \log \text{nat} \frac{P - p''}{P - p'}.$$

Es bedeutet hier k den Diffusionscoefficienten des Dampfes und der Luft, h den Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre an dem offenen Ende derselben, P den Druck der äusseren Atmosphäre, p' den Partialdruck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre, p'' den Partialdruck des Dampfes an dem freien Ende der Röhre. Da sämtliche Grössen bis auf p'' als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, lässt sich p'' aus der obigen Gleichung mit Hilfe der Beobachtungen ableiten.

Ferner ist von Stefan, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dass die Strömungslinien, in welchen der Dampf aus einer kreisförmigen Flüssigkeitsoberfläche aufsteigt, Hyperbeln sind, deren gemeinschaftlicher Mittelpunkt mit dem des Kreises zusammenfällt, und deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen. Diese Hyperbeln werden, wie sich leicht zeigen lässt, von Ellipsen rechtwinklig geschnitten, deren Brennpunkte ebenfalls in der Peripherie des Kreises liegen. Die so bestimmten Ellipsen stellen daher die Linien gleichen Druckes dar. Es lässt sich deshalb der Partialdruck des Dampfes in einem gegebenen Abstände (in dem Versuche

1) Die Axe des Rohres stand 0,75 cm vom Rande. Das Gefäss, welches mit Benzol gefüllt war, hatte einen Durchmesser von 12 cm. Die Enden der beiden oben zuerst genannten Rohre hatten einen Abstand von 2 mm von der Benzoloberfläche.

war derselbe 2 mm) von der Oberfläche der Flüssigkeit für alle Orte berechnen, wenn man diesen Druck für einen Ort als bekannt voraussetzt, und wenn ferner der Druck des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit gegeben ist. Die erste Bedingung ist durch den Versuch als erfüllt zu betrachten, und man würde daher aus dem beobachteten Partialdrucke über der Mitte der Flüssigkeit den betreffenden Druck in der Nähe des Randes berechnen und mit dem dort beobachteten Partialdrucke vergleichen können, wenn der Druck des Dampfes an der freien kreisförmigen Oberfläche der Flüssigkeit bekannt wäre. Das letztere ist aber nicht der Fall; denn durch die starke Verdampfung tritt eine beträchtliche Abkühlung der ganzen Flüssigkeitsmasse ein, wie sich unmittelbar durch ein Thermometer nachweisen lässt, die Temperatur der Oberfläche lässt sich aber hierbei nicht ermitteln. Auf dem angegebenen Wege kann man daher eine numerische Vergleichung der Beobachtung mit der Theorie nicht durchführen. Indess lässt sich die folgende Consequenz durch die Beobachtung prüfen. Wie schon erwähnt, liefern Ellipsen, deren Brennpunkte in der Peripherie des Kreises liegen, Linien gleichen Dampfdruckes. Stellt man daher in der Mitte über der zu verdampfenden Flüssigkeit und in der Nähe des Randes zwei Röhren mit der gleichen Flüssigkeit so auf, dass die Enden der Röhren in einer der gedachten Ellipsen liegen, so muss unter sonst gleichen Umständen die Verdampfungsgeschwindigkeit in beiden Röhren gleich sein.

Aus der Gleichung der Ellipse:

$$\frac{x^2}{b^2 + c^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

in welcher b die halbe kleine Axe, c den halben Abstand der beiden Brennpunkte bezeichnet, folgt unmittelbar:

$$y = \pm b \sqrt{1 - \frac{x^2}{b^2 + c^2}}.$$

Stellt daher b den Abstand der Verdampfungsröhre von der Oberfläche in der Mitte der letzteren dar, so ist der Abstand der zweiten Röhre, welche um x von der Mitte entfernt ist, gleich y zu wählen, damit kein Unterschied in der Ver-

dampfung der beiden Röhren eintritt. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Versuche geben die entsprechenden Beobachtungen wieder.

Tabelle IV.

I.				II.			
Röhre in der Mitte. Abstand des Endes von der Oberfläche = 9,3 mm				Röhre in der Nähe des Randes. Die Axe der Röhre steht 8,5 mm vom Rande. Abstand des Endes von der Oberfl. = 5,3 mm			
Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$		Abstand in mm h	Zeit t	$t_1 - t_0$ $\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)$	Verhältnisse der Verdampfungsmengen
12,571	9 ^h 38 ^m	6,78		12,740	9 ^h 38 ^m	8,00	0,84
13,171	10 30	6,70		13,240	10 30	7,63	0,87
13,628	11 11	6,67		13,640	11 11	7,87	0,86
14,257	12 11			14,188	12 11		

Die kreisförmige Oberfläche hatte einen Radius von 60 mm. Setzt man in der obigen Gleichung:

$$c = 60, \quad x = 51,5, \quad b = 9,3,$$

so findet man $y = 4,92$.

Die Versuche beweisen, dass in der Röhre (II) in der Nähe des Randes weniger verdampft, als in der Röhre (I) über der Mitte. Dabei steht die Röhre (II) 5,3 mm von der Oberfläche, während nach der Rechnung schon in einem Abstände von 4,92 mm von der Oberfläche der Dampfdruck jenem über der Mitte in dem Abstände von 9,3 mm gleich ist. Der Abstand 9,3 wurde vom Rande des Gefässes an gemessen, und da die Flüssigkeit verdampft, so tritt trotz des Nachfüllens mittelst einer Mariotte'schen Flasche doch sehr leicht eine kleine Vertiefung ein; es ist deshalb die Angabe 9,3 etwas zu klein. Setzt man, um diesem Umstande sicher genügend Rechnung zu tragen, $b = 10,3$, so wird $y = 5,49$. Hatte aber das Rohr I den Abstand 10,3 mm von der Oberfläche der Flüssigkeit, so hatte das Rohr II einen solchen von 6,3 mm. In jedem Falle stand also die Röhre am Rande weiter von der Oberfläche ab, als die Rechnung verlangte, und deshalb hätte, wenn keine sonstigen störenden Einflüsse vorhanden waren, die Differenz in den Verdunstungsmengen der beiden Röhren den entgegengesetzten Sinn haben müssen, wie thatsächlich der Fall war.

Noch in anderer Art lässt sich eine Vergleichung der Versuchsergebnisse mit der theoretischen Berechnung durchführen. Gleichzeitig mit den Versuchen der Tab. IV wurde in einer dritten Röhre die freie Verdampfung des Benzols beobachtet. Es ergab sich hier:

$$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{2}(h_1 + h_0)(h_1 - h_0)} = 6,61.$$

Dieser Werth ist nur wenig kleiner als 6,70, welcher sich für die Mitte der Röhre ergeben hatte. Daraus darf man schliessen, dass die Röhre in der Mitte, welche 9,3 mm von der Oberfläche abstand, nahezu an ihrem offenen Ende den Dampfdruck Null hatte. Setzt man dies voraus, so lässt sich der Dampfdruck berechnen, welcher an dem offenen Ende der Röhre in der Nähe des Randes herrschte. In der allgemeinen Gleichung:

$$v = \frac{k}{h} \log \text{nat} \frac{P - p''}{P - p'}$$

ist für die Röhre I $p'' = 0$ zu setzen; man hat daher aus den Beobachtungen:

$$\log \frac{P}{P - p'} = \frac{a}{6,70} \text{ für die Röhre I,}$$

$$\log \frac{P - p''}{P - p'} = \frac{a}{7,83} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{II.}$$

Es war $P = 750,4$ mm;

$p' = 55,5$ mm (aus den Beobachtungen Regnault's durch Interpolation entsprechend der Temperatur $13,3^\circ$ berechnet).

a ist eine Constante.

Aus den obigen Gleichungen folgt:

$$p'' = 8,3 \text{ mm.}$$

Statt dieses Druckes p'' sollte nach der Theorie nahezu der Druck Null vorhanden sein.

Die Versuche ergeben daher keine numerische Uebereinstimmung mit der Theorie Stefan's; die Ursache hierfür liegt aber wahrscheinlich nicht in einem Mangel der Theorie, sondern in der Unvollkommenheit der Versuche, die nur dann eine völlige Uebereinstimmung liefern können, wenn die Stromlinien keine Verzerrung erleiden. Eine solche Verzerrung ist aber schon durch die Einführung eines Körpers in

den von den Strömungslinien beanspruchten Raum nothwendig gegeben, ganz abgesehen davon, dass auch Luftströmungen, wenn auch nur sehr schwacher Natur, hier in einem bestimmten Sinne mitgewirkt haben können. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das allgemeine Resultat Stefan's, nach welchem die Verdampfung an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschieden und am Rande beträchtlich grösser, als in der Mitte ist, vollkommen bestätigt.

Jena, im August 1888.

II. Ueber die specifische Wärme einiger fester organischer Verbindungen; von H. Hess.

(Hierzu Taf. IV Fig. 1–4.)

So zahlreich die Bestimmungen der specifischen Wärme flüssiger organischer Verbindungen sind, so wenig sind die festen organischen Körper in dieser Richtung untersucht, und besonders die Frage der Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ist, mit einzelnen Ausnahmen, für diese Substanzen ganz übergangen.

De Heen¹⁾ gibt für einige derselben die specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen, und ausser dieser Mittheilung ist mir nur noch eine Arbeit von A. Battelli²⁾ bekannt, in welcher die specifische Wärme von Paraffin, Naphtalin etc. als Function der Temperatur aufgestellt wird. Durch Hrn. Prof. E. Wiedemann angeregt, habe ich eine Reihe von Körpern bezüglich der Abhängigkeit ihrer specifischen Wärme von der Temperatur untersucht.

Zur Bestimmung der specifischen Wärmen diente das Bunsen'sche Eiscalorimeter in der von Schuller und Wartha³⁾ angegebenen Aufstellungsweise; nur wurde die beim Schmelzen

1) De Heen, Bull. de l'acad. roy. belg. 5. 1883.

2) A. Battelli, Atti del R. Istituto veneto di scienze, lettere ed arti. (6) 3. 1885.

3) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877.

des Eises eingesogene Quecksilbermenge nicht durch Wägung, wie diese Physiker es angeben, bestimmt, sondern, wegen des bequemeren Experimentirens, durch die Verschiebung des Quecksilberfadens in einem engen Scalenrohre gemessen. Dasselbe war durch einen Schliff in den engen Schenkel des Calorimeters eingesetzt, welcher die in Fig. 1 gezeichnete Gestalt hatte. Er war mit einem seitlichen Ansatz versehen, der oben in ein weites, Quecksilber enthaltendes Gefäss auslief. Die Verbindung zwischen diesem Gefäss und dem Scalenrohre konnte durch Umdrehen des Hahnes *h* unterbrochen werden. Durch Öffnen dieses Hahnes wurde nach jedem Versuch der Quecksilberfaden im Scalenrohr beliebig eingestellt.

Dieser oberste Theil des Apparates war bis gegen den Hahn hin mit Eis und Filz umgeben, um den Einfluss der äusseren Temperaturschwankungen möglichst aufzuheben.

Auf das Scalenrohr war eine Theilung in Millimetern eingezätzt. Dasselbe war sorgfältig calibrirt und hatte unter Zugrundelegung der Bunsen'schen Zahlen¹⁾ für die Schmelzwärme des Eises einen Reductionsfactor = 0,15957, d. h. einer Verschiebung des Quecksilberfadens um einen Scalentheil entsprach eine abgegebene Wärmemenge von 0,15957 Cal. Durch einen hinter die Scala gehaltenen Spiegel wurde beim Ablesen die Parallaxe vermieden.

Um den Eiscylinder im Innern des Apparates (dessen weiterer Schenkel einen grössten Durchmesser von ca. 6 cm und eine Höhe von etwa 2 dm hatte) zu erzeugen, füllte ich das Proberöhrchen desselben (das ca. 15 mm innere Weite hatte und etwa 14 cm weit in das Wasser, bez. Eis des Calorimeters ragte) mit einer aus 1 Theil Schnee und 1 Theil Kochsalz bestehenden Kältemischung, während der ganze Apparat wie gewöhnlich aufgestellt und von Eis umgeben war. Ich fand diese Methode in Ermangelung eines Trommelgebläses als ganz zweckmässig und erhielt nach etwa einer Stunde, während deren die Kältemischung selbstverständlich öfters erneuert wurde, einen Eiskern, der für 25 bis 30 Versuche ausreichte. Zuerst bildeten sich um das Röhrchen herum Eisnadeln; später wurde das Eis

1) Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870.

compact und klar, doch war der ganze Eiskern mit einem Netze feiner Haarspalten durchzogen, die um so grösser wurden, je länger der Apparat im Gebrauch war. Nachdem die Kältemischung aus dem Proberöhrchen entfernt war, und der Apparat ca. 24 Stunden von Eis umgeben in Ruhe gestanden hatte, war die Verschiebung des Quecksilbers im Scalenrohr eine minimale geworden. Ein absolutes Stillstehen des Quecksilberfadens ist bekanntlich deshalb nicht zu erreichen, weil das im Apparate gebildete und das denselben umgebende Eis unter verschiedenen Drucken stehen und deshalb verschiedene Schmelztemperaturen haben. Die dadurch eintretende freiwillige Verschiebung durfte höchstens 3 Scalentheile pro Stunde betragen, wenn der Apparat benutzt werden sollte, damit die entsprechende Correctur, im Vergleich zum ganzen Rückgang des Quecksilbers, klein genug war, um innerhalb der Beobachtungsfehler zu bleiben.

Das Proberöhrchen wurde, sobald die Kältemischung daraus entfernt war, mit Wasser von nahe 0° C. ausgespült und sorgfältig mit Filtrirpapier ausgetrocknet. Alle Physiker, die bisher mit dem Apparate gearbeitet haben, haben auf den Boden dieses Röhrchens Wasser gegossen, einmal um dadurch den dasselbe umgebenden Eiskern etwas abzuschmelzen und zwischen dem Glase und dem Eise eine Schicht Wasser zu erzeugen und so eventuelle Spannungen im Eis, die auf die Genauigkeit der Versuche nachtheilig wären, aufzuheben; dann jedenfalls in der Absicht, nachtheilige Luftströmungen im Reagirglas zu vermeiden. Anfangs verfuhr ich ebenso, stiess aber bald auf grosse Schwierigkeiten; denn einerseits sind Glasfläschchen, die zum Aufnehmen der zu untersuchenden Körper dienten, und welche auf eine höhere Temperatur gebracht waren, regelmässig zersprungen, sobald sie mit dem Wasser in Berührung kamen, und andererseits konnten nichtverlöthete Silberfläschchen, in welche die Substanzen eingeschlossen waren, nicht wasserdicht verschlossen werden. Ich habe deshalb jenes Wasser aus dem Röhrchen entfernt. Sobald die erwärmten Körper hineingefallen waren, verschloss ich dasselbe mit einem leichtschliessenden Korkstöpsel und habe dadurch eventuelle Strömungen der Luft im Proberöhrchen so gut als möglich vermieden, während ich das Anliegen des Eises an das Glas

bereits durch das Ausspülen desselben beseitigt habe. Darauf, dass keine Fehler durch diese Anordnung entstanden, komme ich weiter unten zurück.

Zum Erhitzen der Körper bediente ich mich grösstentheils eines Apparates, wie ihn Fig. 2 und 3 im Durchschnitt darstellen. Derselbe ist einem von Henrichsen¹⁾ angegebenen nachgebildet, nur ist er etwas einfacher. *A* (Fig. 2) ist ein kupfernes Gefäss, das bis etwa *nn* mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Die aus der erhitzten Flüssigkeit entwickelten Dämpfe circuliren zwischen den Wänden eines doppelwandigen Cylinders *C*, der direct auf *A* aufgelöthet ist, und entweichen durch das Rohr *R* in eine Vorlage, um sich dort zu condensiren. In den Cylinder *C* konnte von oben ein Rohr *B* (Fig. 3) eingeschoben werden. Der Boden *b* desselben kann durch Drehen an dem Drahte *d* beiseite geschoben werden. Gleichzeitig wird dabei einer Platte *p*, die um ein Charnier drehbar ist, und auf welche die zu erwärmenden Körper gestellt werden, die Stütze genommen, sodass sie herabfällt, und die Körper ungehindert die Röhre *B* verlassen können. Letztere ist oben durch einen Kork verschlossen, durch welchen ein Thermometer *t* gesteckt ist, dessen Kugel sich nahe der Platte *p* befindet. — Zieht man, nachdem die Temperatur, die dieses Thermometer anzeigt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde constant ist, die Röhre *B* mittelst eines Handgriffes aus dem Cylinder *C*, bringt sie über das Calorimeter, dreht den Boden beiseite, so kann der in der Röhre erwärmte Körper ohne nennenswerthen Wärmeverlust in das Calorimeter gelangen. Dies war bei meinen Versuchen um so mehr der Fall, als der Erhitzungsapparat nahe am Calorimeter stand und die Ueberführung nur 3 bis 5 Secunden in Anspruch nahm. — Als verdampfende Flüssigkeiten benutzte ich bei diesem Apparate Alkohol, Wasser und Terpentinöl und erhielt dadurch Temperaturen von 75, 94 und 150° C. — Temperaturen von ca. 50° und solche zwischen 95 und 150° erhielt ich, indem ich solche Röhren, wie *B*, in einen doppelwandigen, blos Luft enthaltenden Kasten aus Kupferblech steckte. Derselbe war mit einem Gasregulator versehen und wurde direct durch

1) Henrichsen, Wied. Ann. S. p. 83. 1879.

Gasflammen erwärmt. Während bei dem vorher beschriebenen Apparat die Temperatur nach kurzer Zeit ganz constant wurde, traten hier im Laufe $\frac{1}{2}$ Stunde Schwankungen bis zu $\frac{2}{3}^{\circ}$ bei den höheren Temperaturen ein; bei den Temperaturen um 50° waren dieselben kaum halb so gross, sodass sie auf die Versuchsergebnisse ohne wesentlichen Einfluss sein dürften.

Die benutzten in $\frac{1}{5}^{\circ}$ getheilten Thermometer waren genau calibrirt und mit dem Luftthermometer verglichen. Bei den Temperaturen T° des Luftthermometers zeigte mein Vergleichsthermometer t° C. bei b mm Barometerstand.

b	T	t° C.
744,85	157,43	157,90
735,11	156,82	157,30
744,96	99,42	99,45
734,5	99,02	99,10
734,7	77,26	76,90

Mit dem hier untersuchten Instrument waren die übrigen Thermometer genau verglichen, und die abgelesenen Temperaturen wurden sofort auf das Luftthermometer bezogen. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Temperaturen beziehen sich also auf das Luftthermometer. Die als „reducirt“ bezeichneten Rückgänge des Quecksilberfadens im Scalenrohr des Calorimeters wurden unter der Annahme aus den beobachteten, mit Berücksichtigung der freiwilligen Verschiebung und der Calibrirungstabelle corrigirten Rückgängen berechnet, dass die specifische Wärme von Fläschchen + Substanz innerhalb des kleinen Temperaturintervalles von höchstens 2° C. constant sei.

Um nun zuerst zu sehen, von welchem Einflusse das Weglassen des Wassers aus dem Proberöhrchen auf die Genauigkeit der Versuche sein könnte, stellte ich mit zwei Silberstückchen im Gewichte von 3,719 g und 7,244 g eine Reihe von Beobachtungen an, während einmal Wasser, das andere mal nur Luft in dem Röhrchen war. Ich erhielt folgende Rückgänge des Quecksilberfadens:

A. Wasser in dem Röhrchen:

Stückchen I. 3,719 g.			Stückchen II. 7,244 g.		
Temp.	Rückgang	reducirt	Temp.	Rückgang	reducirt
93,8	124,83	125,10	93,7	242,29	244,07
94,0	124,74	124,74	94,2	243,90	243,39
94,1	125,15	125,02	93,8	243,31	243,83
Mittel 124,95			Mittel 243,43		

B. Nur Luft in dem Röhrchen:

Stückchen I.			Stückchen II.		
Temp.	Rückgang	reducirt	Temp.	Rückgang	reducirt
93,9	124,92	125,05	93,8	242,84	242,86
94,1	125,60	125,47	94,2	243,52	243,00
94,0	124,72	124,72	94,4	244,55	243,51
Mittel 125,08			Mittel 243,12		

Man sieht, dass die hier auftretenden Differenzen so klein sind, dass man wohl annehmen kann, in beiden Fällen sei dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Da die von mir untersuchten Substanzen meist pulverförmig waren und daher nur langsam ihre Wärme abgaben, so füllte ich zur weiteren Controle ein Silberfläschchen mit Pulver von CaCO_3 , verlöthete dasselbe und machte unter denselben Verhältnissen wie oben einige Versuche, bei denen sich folgende Rückgänge ergaben:

A. (mit Wasser)			B. (mit Luft)		
Temp.	Rückgang	reducirt	Temp.	Rückgang	reducirt
93,8	306,2	306,8	93,9	307,0	307,3
94,1	308,3	308,0	94,4	308,9	307,6
Mittel 307,4			Mittel 307,5		

Auch hier ist die Differenz zwischen den auf beide Weisen erhaltenen Zahlen verschwindend. Die vom Boden des Proberröhrchens aufsteigende erwärmte Luft gibt eben beim Aufsteigen bereits ihre Wärme an das das Röhrchen umgebende Eis ab und verhindert so, dass von aussen Luft in den Raum eindringen kann. Ein Unterschied zwischen beiden Methoden macht sich höchstens insofern geltend, als sich der Wärmeausgleich rascher vollzieht, wenn Wasser in dem Röhrchen ist.

Um einen Vergleich meiner Zahlen mit anderen Bestimmungen anstellen zu können, habe ich die specifische Wärme des chemisch reinen Silbers für verschiedene Temperaturen bestimmt. Ich benutzte dazu das bereits verwendete Silberstückchen II = 7,244 g und erhielt folgende Resultate:

Temp.	Rückgang	reducirt		Temp.	Rückgang	reducirt	
50,1	128,1	127,9	50° C.	94,5	244,4	243,1	94° C.
49,6	126,7	127,7		93,7	242,8	243,6	
49,5	125,9	127,2		94,2	243,7	243,2	
	Mittel 127,6				Mittel 243,3		
	$c_{50}^1) = 0,05621$				$c_{94} = 0,05702$		
Temp.	Rückgang	reducirt					
149,8	394,3	394,8	150° C.				
150,1	395,2	394,9					
150,3	396,2	395,4					
	Mittel 395,0						
	$c_{150} = 0,05800$						

Aus meinen Versuchen resultirt also die spezifische Wärme des Silbers:

$$\begin{aligned} \text{zwischen } 0 \text{ und } 50^\circ \quad c_{50} &= 0,05621 \\ 0 \quad " \quad 94^\circ \quad c_{94} &= 0,05702 \\ 0 \quad " \quad 150^\circ \quad c_{150} &= 0,05800 \end{aligned}$$

und daraus der Aenderungscoefficient = 0,000 017 9, sodass die wahre spezifische Wärme dieses Metalls durch folgende Gleichung ausgedrückt wäre:

$$K_t = 0,05532 + 0,000\,035\,8\,t.$$

Aus den vorher mitgetheilten Versuchen würde sich die mittlere spezifische Wärme c_{94} ergeben wie folgt:

$$\begin{array}{ll} \text{Stückchen I. A. } c_{94} = 0,05702 \\ \quad \quad \quad \text{B. } c_{94} = 0,05709 \\ \quad \quad \quad \text{II. A. } c_{94} = 0,05704 \\ \quad \quad \quad \text{B. } c_{94} = 0,05696 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Stückchen I.} \\ \text{Stückchen II.} \end{array}} \right\} \text{Mittel } c_{94} = 0,05703.$$

Byström²⁾ findet für die mittlere spezifische Wärme des Silbers:

$$c_{50} = 0,05715, \quad c_{100} = 0,05749, \quad c_{150} = 0,05800.$$

Mit diesen Zahlen stimmen die meinigen nicht gerade schlecht überein; doch findet Byström den Aenderungscoefficienten etwa halb so gross, als ich.

Einen noch viel kleineren Aenderungscoefficienten gibt neuerdings Pionchon³⁾ an. Derselbe bestimmte die spezifische Wärme des Silbers innerhalb der sehr weiten Temperaturgrenzen 400 bis 907° C. und gibt für die wahre spezifische Wärme die Formel:

- 1) c_{50} bedeutet: mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und 50°.
- 2) Byström, Fortschritte der Physik für 1860. p. 369.
- 3) Pionchon, Ann. de chim. et de phys. 11. p. 283. 1857.

$$K_t = 0,05758 + 0,000\,008\,8\,t + 0,000\,000\,018\,t^2$$

(von $t = 0$ bis $t = 907^\circ \text{C.}$).

Berücksichtigt man, dass die genaue Messung so hoher Temperaturen grosse Schwierigkeiten hat, und Pionchon's Beobachtungen doch zunächst Werthe für diese hohen Temperaturen liefern, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass Pionchon die specifische Wärme des Silbers etwas zu gross findet. In der That ist der Pionchon angegebene Werth der grösste von allen bisher von verschiedenen Physikern mitgetheilten.¹⁾ Dulong und Petit haben für die specifische Wärme des Silbers folgende Gleichung aufgestellt:

$$K_t = 0,0533 + 0,000\,052\,t \quad (t = 0 \text{ bis } t = 300).$$

Sie finden also einen bedeutend höheren Aenderungscoëfficienten als ich. Es ist klar, dass eine kleine Aenderung der specifischen Wärme, die selbst noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegen kann, eine ziemlich grosse Aenderung jenes Coëfficienten zur Folge hat, besonders wenn derselbe so klein ist, wie in dem besprochenen Falle. Bedeutend grösser, fast 100 mal so gross ist jener Coëfficient bei den untersuchten organischen Substanzen, für die auch die specifische Wärme selbst einen viel grösseren Werth hat, als für das Silber. Wenn also auch meine Bestimmungen für dieses Element, da sie doch innerhalb enger Temperaturgrenzen ausgeführt wurden, an Genauigkeit hinter anderen zurückstehen sollten, so ist das doch nicht soviel, dass die für die organischen Körper erhaltenen Zahlen in Mitleidenschaft gezogen würden.

Diese Körper, die meist pulverförmig waren, wurden in kleine Fläschchen (12 mm Durchmesser, ca. 20 mm Höhe) aus dünnem Silberblech eingeschlossen, die mit einem einfachen Deckel, ebenfalls aus Silberblech, geschlossen wurden. Ihre Gewichte und Scalenausschläge sind in folgender Tabelle angegeben:

1) Eine kürzlich von A. Naccari, Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino. 23. 1887, aufgestellte Gleichung gibt die wahre specifische Wärme des Silbers $K_t = 0,054\,984 + 21,412 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 23)$, also auch kleiner als Pionchon's Formel und mit einem höheren Aenderungscoëfficienten.

Fläschchen	Gew. in g	Rückgang bei		
		50°	94°	150°
0	2,972	58,7	109,0	173,1
I	3,630	68,9	130,4	208,7
II	4,060	76,4	145,5	233,4
III	3,381	67,2	125,3	199,3

Die Scalenausschläge sind das Mittel aus je drei voneinander unabhängigen Beobachtungen, welche nicht über $\frac{1}{2}\%$ untereinander differirten. Für andere als die oben angegebenen Temperaturen wurden die durch die Fläschchen verursachten Rückgänge durch lineare Interpolation aus den beobachteten gefunden.

Das Verlöthen dieser Fläschchen habe ich unterlassen; denn ich fürchtete, dass die Substanzen bei der hohen Temperatur angegriffen und zersetzt würden, und dass ich ausserdem durch das Loth eine Fehlerquelle erhielte. Deshalb durfte ich auch in das Proberöhrchen kein Wasser geben, da dieses in die Fläschchen eingedrungen wäre und die Substanzen aufgelöst hätte (s. o.).

Die untersuchten Körper (theils von Dr. Schuchardt-Görlitz bezogen, theils durch Vermittelung des Hrn. Dr. Schunck im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in München dargestellt) wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und bei entsprechenden Temperaturen getrocknet. Mit dem Reinigungsprocess wurde so lange fortgefahren, bis sich constante (kleinste) Rückgänge ergaben. So erhielt ich für bereits mehrmals umkrystallisirte Oxalsäure folgende Scalenausschläge:

Oxalsäure + Fläschchen 0.

Temp.	93,8	93,5	94,1°
Rückgang	402,5	394,3	393,4
Nach einmaligem weiteren Umkrystallisiren:			
Temp.	93,9	94,0	93,8°
Rückgang	386,2	382,3	381,3
Nach abermaligem Umkrystallisiren endlich:			
Temp.	93,8	93,9	94,1°
Rückgang	381,0	380,7	381,4

Diese nahezu gleichen Werthe habe ich als definitiv angesehen.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Resultate. Die angegebenen Schmelzpunkte sind die von mir selbst beobachteten. In Taf. IV Fig. 4 stellen die Curven die specifische Wärme in der Oxalsäurereihe als Function der Temperatur dar.

I. Oxalsäure; 1,240 g.

Schmelzpunkt 184,3°; sublimirt stark von 125° an.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
49,9	189,3	189,7	75,1	295,8	295,4
49,6	187,7	189,2	75,0	295,6	295,6
50,1	189,1	188,7	75,2	296,8	296,0
Mittel 189,2			Mittel 295,7		
Fläschchen 0 58,7			Fläschchen 0 87,3		
Oxalsäure 130,5			Oxalsäure 208,4		
$c_{30} = 0,3359$			$c_{75} = 0,3575$		

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
93,8	381,0	381,8
93,9	380,7	381,1
94,1	381,4	381,0
Mittel 381,3		
Fläschchen 0 109,0		
Oxalsäure 272,3 $c_{94} = 0,3728$.		

II. Malonsäure; 1,015 g.

Schmelzpunkt 130,3°; zersetzt sich.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
49,8	165,9	166,6	94,5	334,2	332,4
51,9	172,8	166,5	94,3	334,2	333,1
50,6	168,5	166,5	93,9	332,1	332,5
Mittel 166,5			Mittel 332,7		
Fläschchen II 76,4			Fläschchen II 145,5		
Malonsäure 90,1			Malonsäure 187,2		
$c_{50} = 0,2832$			$c_{94} = 0,3131$		

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
111,4	404,0	402,6
111,6	405,3	403,1
111,7	404,3	401,8
Mittel 402,5		
Fläschchen II 172,2		
Malonsäure 230,3 $c_{111} = 0,3262$.		

III. Bernsteinsäure; 0,642 g.

Schmelzpunkt 183°; sublimirt ein wenig.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
50,2	125,7	125,2	93,8	248,0	248,5
49,8	124,6	125,1	93,9	248,3	248,6
49,7	125,4	126,2	94,2	248,4	247,9
Mittel 125,5			Mittel 248,3		
Fläschchen III 67,2			Fläschchen III 125,3		
Bernsteinsäure 58,3			Bernsteinsäure 123,0		
$c_{50} = 0,2898$			$c_{94} = 0,3252$		
Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt			
150,1	420,0	419,7	} 150° C.		
150,0	420,1	420,1			
149,8	418,8	418,9			
Mittel 419,6					
Fläschchen III 199,3					
Bernsteinsäure 220,3			$c_{150} = 0,3650$		

IV. Isobernsteinsäure; 1,129 g.

Schmelzpunkt 130°; zersetzt sich.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
50,9	198,6	195,1	75,0	301,2	301,2
50,2	197,2	196,4	75,0	302,0	302,0
50,3	196,8	195,6	75,2	303,1	302,3
Mittel 195,7			Mittel 301,8		
Fläschchen II 76,4			Fläschchen II 116,1		
Isobernsteinsäure 119,3			Isobernsteinsäure 185,7		
$c_{50} = 0,3372$			$c_{75} = 0,3500$		
Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt			
94,3	388,8	387,6	} 94° C.		
94,5	389,0	386,9			
94,1	387,9	387,5			
Mittel 387,3					
Fläschchen II 145,5					
Isobernsteinsäure 241,8			$c_{94} = 0,3636$		

V. Glutarsäure; 0,925 g.

Schmelzpunkt 97,5°; schmilzt unzersetzt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt
50,6	160,8	158,9	75,0	243,6	243,6
50,3	159,3	158,8	75,1	243,7	243,4
50,0	157,4	157,4	75,1	242,9	242,6
Mittel 158,2			Mittel 243,2		
Fläschchen I 68,9			Fläschchen I 103,8		
Glutarsäure 89,3			Glutarsäure 139,4		
$c_{50} = 0,3081$			$c_{75} = 0,3207$		

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,8	318,7	319,4	} 94° C.
94,0	319,3	319,3	
94,3	319,4	318,4	

Mittel 319,0
Fläschchen I 130,4

Glutarsäure 188,6 $c_{94} = 0,3461$

Temp. ° C.	Gew. in g	beob. Rückgang	Fläsch- chen I	Glutar- säure	redu- cirt	
99,3	0,905	545,7	137,4	408,3	406,0	} 99,3 °
99,3	0,889	541,1		403,7	408,7	
Glutarsäure Mittel 407,4						$c_{99,3} = 0,7285$
130,5	0,741	638,6	181,4	457,2	428,6	} 130 °
129,6	0,685	596,9	180,2	416,7	427,1	
Glutarsäure Mittel 427,9						$c_{130} = 0,7503$

VI. Brenzweinsäure; 0,928 g. Schmelzpunkt 112°.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt		Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,0	166,0	166,0	} 50 ° C.	75,1	257,9	257,6	} 75 ° C.
50,5	168,6	166,9		75,0	258,4	258,4	
50,8	169,7	166,7		75,2	258,9	258,2	
Mittel 166,5				Mittel 258,1			
Fläschchen II 76,4				Fläschchen II 115,6			
Brenzweinsäure 90,1				Brenzweinsäure 142,5			
$c_{50} = 0,3098$				$c_{75} = 0,3267$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt		Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt		
94,0	334,2	334,2	} 94° C.	105,3	382,6	381,5	} 105° C.	
94,2	335,5	334,8		105,1	381,1	380,7		
93,7	331,9	333,0		Mittel 381,1				
Mittel 334,0				Fläschchen II 162,8				
Fläschchen II 145,5				Brenzweinsäure 218,3				
Brenzweinsäure 188,5				$c_{105} = 0,3575$				
$c_{94} = 0,3448$								

VII. Dimethylmalonsäure; 0,974 g. Schmelzpunkt 117°¹⁾; zersetzt sich.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt		Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
49,2	153,3	153,9	} 50 ° C.	93,9	307,3	307,6	} 94 ° C.
50,6	154,9	153,1		94,0	309,0	309,0	
50,1	152,9	152,6		94,3	309,4	308,4	
Mittel 153,2				Mittel 308,3			
Fläschchen 0 58,7				Fläschchen 0 109,0			
Dimethylmalonsäure 94,5				Dimethylmalonsäure 199,3			
$c_{50} = 0,3096$				$c_{94} = 0,3474$			

1) Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist gewöhnlich = 170° angegeben. Der Darstellungsweise nach kann, wie mir versichert wurde, der untersuchte Körper nur Dimethylmalonsäure sein.

VIII. Zucker; 1,343 g.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,0	191,2	191,2	75 ° C.
75,2	191,8	191,3	
75,3	193,8	192,5	
Mittel 191,7			
$c_{75} = 0,3037$			
94,2	253,8	253,3	94 ° C.
93,7	251,7	252,5	
Mittel 252,9			
$c_{94} = 0,3197$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
114,0	320,7	317,9	113 ° C.
112,2	314,6	316,9	
Mittel 317,4			
$c_{113} = 0,3337$			
129,5	382,0	383,5	130 ° C.
129,0	381,3	384,3	
130,1	384,2	384,5	
Mittel 384,1			
$c_{130} = 0,3511$			

IX. Benzoëssäure; 0,417 g.

Schmelzpunkt 120°; schmilzt unzersetzt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
50,3	102,8	102,2	50 ° C.
50,1	103,1	102,9	
49,7	101,8	102,4	
Mittel 102,5			
Fläschchen I 68,9			
Benzoëssäure 33,6			
$c_{50} = 0,2571$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
111,0	250,8	248,5	110 ° C.
110,3	249,0	248,3	
110,2	248,2	247,8	
Mittel 248,2			
Fläschchen I 152,8			
Benzoëssäure 95,4			
$c_{110} = 0,3319$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
93,6	206,4	207,3	94 ° C.
93,8	206,6	207,1	
94,2	206,9	206,5	
Mittel 207,0			
Fläschchen I 130,4			
Benzoëssäure 76,6			
$c_{94} = 0,3118$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
122,8	334,0	331,8	122 ° C.
122,3	331,4	330,6	
121,2	329,0	331,2	
Mittel 331,2			
Fläschchen I 169,5			
Benzoëssäure 161,7			
$c_{122} = 0,5072$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
135,0	373,3	376,1	136 ° C.
136,4	376,4	375,3	

Mittel 375,7
Fläschchen I 189,1

Benzoëssäure 186,6 $c_{136} = 0,5256$.

X. Orthophtalsäure; 0,795 g.

Schmelzpunkt 178°; zerfällt.

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
75,1	195,8	195,5	75 ° C.
75,0	195,4	195,4	
74,8	196,1	196,6	
Mittel 195,8			
Fläschchen III 100,2			
Orthophtalsäure 95,6			
$c_{75} = 0,2559$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
118,6	328,7	329,8	119 ° C.
119,3	328,9	328,1	
Mittel 329,0			
Fläschchen II 159,3			
Orthophtalsäure 169,7			
$c_{119} = 0,2862$			

Temp. ° C.	beob. Rückgang	reducirt	
150,1	430,9	430,6	} 150° C.
150,0	430,8	430,8	
150,3	432,2	431,3	
	Mittel 430,9		
	Fläschchen III 199,3		
	Orthophtalsäure 231,6		$c_{150} = 0,3099.$

Die grösste Abweichung der verschiedenen Beobachtungen für denselben Körper bei derselben Temperatur beträgt durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Proc. Zieht man nun in Betracht, dass die Fläschchen allein nahezu die Hälfte des beobachteten Rückganges verursachen und die durch dieselben hervorgebrachten Scalenausschläge als unveränderlich angenommen wurden, so sieht man, dass zunächst die Beobachtungsfehler fast ganz auf Rechnung der Substanz kommen, und dass die erhaltenen Zahlen wenigstens auf 1 Proc. genau sind.

Die sich für die entsprechenden Temperaturintervalle ergebenden Aenderungscoefficienten sind in folgender Tabelle enthalten.

Name der Substanz	Mittlere specifische Wärme		Aenderungscoefficient		
	zwischen ° C.	c	zwischen ° C.	b	Mittel
Oxalsäure . . .	0 und 50°	0,3359	50— 75°	0,000 864	} $b = 0,000\ 835$
	0 „ 75	0,3575	75— 94	0,000 801	
	0 „ 94	0,3728	50— 94	0,000 839	
Malonsäure . .	0 „ 50	0,2832	50— 94	0,000 680	} $b = 0,000\ 719$
	0 „ 94	0,3131	94—110	0,000 771	
	0 „ 110	0,3262	50—110	0,000 705	
Bernsteinsäure .	0 „ 50	0,2898	50— 94	0,000 805	} $b = 0,000\ 759$
	0 „ 94	0,3252	94—150	0,000 711	
	0 „ 150	0,3650	50—150	0,000 762	
Isobernsteinsäure	0 „ 50	0,3372	50— 75	0,000 512	} $b = 0,000\ 609$
	0 „ 75	0,3500	75— 94	0,000 716	
	0 „ 94	0,3636	50— 94	0,000 600	
Glutarsäure, fest	0 „ 50	0,3081	50— 75	0,000 504	} $b = 0,000\ 901$
	0 „ 75	0,3207	75— 94	0,001 337	
	0 „ 94	0,3461	50— 94	0,000 864	
„ flüssig	0 „ 99,3	0,7285	99—130	0,000 710	} $b = 0,000\ 710$
	0 „ 130	0,7503			

Name der Substanz	Mittlere specifi- sche Wärme		Aenderungscoefficient		
	zwischen ° C.	c	zwischen ° C.	b	Mittel
Brenzweinsäure .	0 und 50°	0,3098	50— 75°	0,000 676	$b=0,000\ 842$
	0 " 75	0,3267	75—105	0,001 027	
	0 " 94	0,3448	50— 94	0,000 796	
	0 " 105	0,3575	50—105	0,000 867	
Dimethylmalon- säure	0 " 50	0,3096	50— 94	0,000 859	$b=0,000\ 859$
	0 " 94	0,3474			
Zucker	0 " 75	0,3037	75— 94	0,000 842	$b=0,000\ 841$
	0 " 94	0,3197	75—113	0,000 789	
	0 " 113	0,3337	94—130	0,000 872	
	0 " 130	0,3511	75—130	0,000 862	
Benzoësäure, fest	0 " 50	0,2571	50— 94	0,001 24	$b=0,001\ 25$
	0 " 94	0,3118	94—110	0,001 26	
	0 " 130	0,3319	50—110	0,001 25	
" flüssig	0 " 122	0,5072	122—136	0,001 31	$b=0,001\ 31$
	0 " 136	0,5256			
Orthophtalsäure .	0 " 75	0,2559	75—119	0,000 689	$b=0,000\ 724$
	0 " 119	0,2862	119—150	0,000 764	
	0 " 150	0,3099	75—150	0,000 720	

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass für die untersuchten Körper die spezifische Wärme mit der Temperatur stark wächst.

Der Aenderungscoefficient scheint theilweise zuzunehmen, wenn die Temperatur steigt. Da aber eine kleine Aenderung der spezifischen Wärme eine ziemlich beträchtliche Aenderung dieses Coefficienten zur Folge hat (vgl. in vorstehender Tabelle $b_{(50-94)} = 0,000\ 796$ für Brenzweinsäure und $b_{(50-94)} = 0,000\ 859$ für Dimethylmalonsäure; für beide Substanzen sind die c_{50} nahezu gleich, während sich die c_{94} um nicht ganz 1 Proc. unterscheiden), und da die Genauigkeit der Zahlen nur 1 Proc. beträgt, so begnüge ich mich, diese erste Annäherung aufzustellen.

Stellt man die wahre spezifische Wärme in der Form $K = a + 2bt$ dar, so erhält man die in der folgenden Tabelle unter „beobachtet“ mitgetheilten Werthe. Die unter „berechnet“ angegebenen Werthe sind unter Zugrundelegung des Kopp'schen Satzes, „die Molecularwärme eines Körpers ist gleich der Summe der Atomwärmen seiner Bestandtheile,“ (für

die Atomwärmen 1,8 für C; 2,3 für H und 4,0 für O) erhalten.

Die in Columne IV enthaltenen Temperaturen sind diejenigen, für welche jene Werthe den aus der Formel (Columnne III) berechneten gleich sind.

Name der Substanz	Specifische Wärme		t° C.
	berechnet	beobachtet	
Oxalsäure	0,2689	0,2941 + 0,00167 t	- 15,1°
Malonsäure	0,2942	0,2473 + 0,00144 t	+ 32,6
Bernsteinsäure	0,3136	0,2518 + 0,00152 t	+ 40,7
Isobernsteinsäure	"	0,3067 + 0,00122 t	+ 5,7
Glutarsäure	0,3288	0,2620 + 0,00180 t	+ 37,1
Brenzweinsäure	"	0,2677 + 0,00168 t	+ 36,4
Dimethylmalonsäure	"	0,2666 + 0,00172 t	+ 36,2
Zucker	0,3240	0,2387 + 0,00173 t	+ 49,3
Benzoësäure	0,2820	0,1946 + 0,00250 t	+ 35,0
Orthophtalsäure	0,2602	0,2016 + 0,00145 t	+ 40,4
Glutarsäure, flüssig.	—	0,6580 + 0,00142 t	—
Benzoësäure, "	—	0,3474 + 0,00262 t	—

Mit Ausnahme der Oxal- und Isobernsteinsäure gehorchen also diese Körper in dem engen Temperaturintervall 35—50° dem Kopp'schen Satze. Würde man die hier auftretenden Atomwärmen von C, O und H nicht als constant, sondern ebenfalls als Functionen der Temperatur ansehen, so würde der Geltungsbereich des Kopp'schen Satzes erweitert, dieser selbst aber trotzdem noch zu keinem allgemein gültigen Gesetz. Nach den Versuchen von Regnault¹⁾ und Hrn. Prof. E. Wiedemann²⁾ sind nämlich die specifischen Wärmen von H und O von der Temperatur unabhängig, und wenn auch nach H. F. Weber's³⁾ Bestimmungen die specifische Wärme des C sehr stark mit der Temperatur wächst, so ist diese Veränderung doch nicht gross genug, um die bedeutenden Aenderungscoëfficienten obiger Substanzen zu bedingen.

Von den hier untersuchten Körpern hat Kopp⁴⁾ die specifische Wärme des Zuckers und der Bernsteinsäure bestimmt, er findet:

für Zucker $c_{30-50} = 0,301$, für Bernsteinsäure $c_{30-50} = 0,313$,

1) Regnault, Mém. de l'acad. des sciences. 26. p. 311. 1862.

2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 157. p. 1. 1876.

3) H. F. Weber, Pogg. Ann. 147. p. 362. 1872 u. 154. p. 367. 1875.

4) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3. 1864.

während sich aus meinen Versuchen:

für Zucker $c_{20-50} = 0,2992$, für Bernsteinsäure $c_{20-50} = 0,3050$ berechnen. Die Zahlen für Zucker stimmen gut überein, die für Bernsteinsäure differiren um mehr als 3 Proc. De Heen¹⁾ findet:

für Bernsteinsäure $c_{10-40} = 0,3075$, $c_{20-50} = 0,378$
 gegen die Zahlen $c_{10-40} = 0,3050$, $c_{20-50} = 0,3673$,

die aus meinen Beobachtungen resultiren. Auch hier stimmen die beiden ersten Zahlen gut überein (woraus sich der von Kopp angegebene Werth c_{20-50} zu gross ergibt), während die Werthe für die höheren Temperaturen weniger gut zusammen treffen.

Für die der Oxalsäurereihe angehörigen Körper liegen die Aenderungscoefficienten in einem ziemlich engen Intervall. Unter der Annahme, dass diese Körper den gleichen Aenderungscoefficienten zeigen, würde dieser 0,00158 (Mittel aus allen) werden. (Extreme: 0,00122 für Isobernsteinsäure und 0,00180 für Glutarsäure.)

Die in Taf. IV Fig. 4 die spezifische Wärme in der Oxalsäurereihe als Function der Temperatur darstellenden Curven zeigen deutlich, dass mit hinreichender Genauigkeit die specifischen Wärmen der dieser Reihe angehörigen Körper durch parallele gerade Linien dargestellt werden können. Nur die Isobernsteinsäure zeigt einen bedeutend geringeren Aenderungscoefficienten und daher einen viel flacheren Verlauf der Curve. Die gleichzeitige Angabe der Curve für Silber lässt zur Genüge erkennen, dass eine eventuelle Ungenauigkeit, die hier auftritt, auf die Resultate für die organischen Körper ohne Einfluss ist.

Vergleichen wir die drei Isomeren: Glutar-, Brenzwein- und Dimethylmalonsäure, so zeigt sich, dass dieselben nahezu die gleiche spezifische Wärme haben; während für die ebenfalls isomeren Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure die Werthe stark differiren. Die letztere Substanz scheint gleichzeitig mit der Oxalsäure eine gewisse Sonderstellung einzunehmen. Vielleicht erstreckt sich diese in derselben Weise auf die höheren Glieder der Reihe, wie die in Bezug auf die Schmelzpunkte und die

1) De Heen, Bull. de l'acad. roy. belg. 5. 1883.

Löslichkeit von Henry¹⁾ angegebenen Unterschiede zwischen paaren und unpaaren Gliedern, d. h. solchen, die die Gruppe CH_2 0, 2, 4 u. s. w. mal oder 1, 3, 5 u. s. w. mal enthalten. Leider konnte ich die höheren Glieder, die zum Theil recht unbeständig sind, nicht erhalten. Es würde sich wahrscheinlich ergeben, dass die specifischen Wärmen der paaren Glieder höher liegen, als die der unpaaren. (Damit steht auch der von De Heen für krystallisirte Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zwischen 40 und 90° gefundene Werth $c = 0,422$ im Einklang. Nach dem Kopp'schen Satze würde sich $c = 0,329$ ergeben.)

Die Aenderungscoefficienten für Zucker und Orthophthalsäure liegen im gleichen Intervall, wie die für die Körper der Oxalsäurereihe, während sich der für Benzoësäure bedeutend grösser findet.

Für diese Substanz scheint auch der Aenderungscoefficient im flüssigen Zustande derselbe zu sein, wie im festen. Es würde sich also hier ein Analogon zu der von Hrn. Prof. E. Wiedemann²⁾ gefundenen Gleichheit des Aenderungscoefficienten für Flüssigkeiten und deren Dämpfe ergeben. Anders verhält sich die Glutarsäure. Hier ist der Aenderungscoefficient für den flüssigen Zustand verschieden von dem für den festen. Der Grund hiervon ist vielleicht darin zu suchen, dass die Benzoësäure im flüssigen Zustand unverändert bleibt, auch wenn sie weit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, während die Glutarsäure bald nach dem Schmelzen stark verdampft und sich dabei zersetzt.³⁾ Betrachtet man nun die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur vor allem als eine Zunahme der Disgregation, so würde sich für die Glutarsäure ergeben, dass die Disgregation im flüssigen Zustand weniger stark zunimmt, als im festen. Allein, da gleichzeitig ein Theil der Substanz zersetzt wird und sich

1) Henry, Compt. rend. 99. p. 1157. 1884 u. 100. p. 60. 1885.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 2. p. 195. 1877.

3) Wie aus den mitgetheilten Beobachtungen für flüssige Glutarsäure ersichtlich ist, nahm deren Gewicht mit jedem Versuche ab, was wohl auf ein theilweises Verdampfen schliessen lässt, das auch in der That eintrat. Die Dämpfe hatten einen Geruch wie Essigsäure, woraus ich auf eine Zersetzung der Substanz schloss.

dabei neue Verbindungen bilden, so scheint es möglich, dass bei diesem Zersetzungsprocess Wärme entwickelt wird, die dann zur Vermehrung der Disgregation in den noch nicht zersetzten Molecülen des Körpers verwendet wird, dass also auch für den flüssigen Körper die gleiche Zunahme der Disgregation zu verzeichnen wäre, wie für den festen Körper, wie wir es für Benzoësäure nahezu bestätigt finden.

Aus den gefundenen Gleichungen berechnen sich die mittleren specifischen Wärmen beim Schmelzpunkte für:

Glutarsäure	fest	$c_{97,5} = 0,3497$,	flüssig	$c_{97,5} = 0,7272$
Benzoësäure	"	$c_{110} = 0,3446$,	"	$c_{120} = 0,5046$.

Daraus ergibt sich die Schmelzwärme der Glutarsäure $= 0,3775 \cdot 97,5 = 36,8$ Cal., die der Benzoësäure zu $0,16 \cdot 120 = 19,2$ Cal.

Versucht man, die interessanten theoretischen Bemerkungen des Hrn. De Heen¹⁾ auf die von mir untersuchten Körper anzuwenden, d. h. sucht man für dieselben die von Hrn. De Heen „moleculaire Arbeit“ (travail moléculaire) genannte Grösse — dieselbe ist die Differenz aus der beobachteten und der theoretischen Molecularwärme, dem Product aus der Anzahl der im Molecül enthaltenen Atome und der mittleren Atomwärme $2,4$ —, so muss sich dieselbe als eine Function der Temperatur ergeben, und man findet:

	Moleculaire Arbeit
Oxalsäure	$0,1503 t + 7,3$ Cal.
Malonsäure	$0,1507 t - 0,68$ "
Bernsteinsäure	$0,1794 t - 3,9$ "
Brenzweinsäure	$0,2218 t - 5,5$ "
Zucker	$0,4716 t - 26,4$ "
Benzoësäure	$0,3050 t - 12,3$ "
Orthophtalsäure	$0,2407 t - 9,8$ "

Wäre nun, wie Hr. De Heen glaubt, diese „moleculaire Arbeit“ für die Glieder einer homologen Reihe gleich gross, so müsste man (angenommen der für Malonsäure gefundene Werth sei richtig) für Bernsteinsäure finden $0,1794 t - 0,8$, d. h. das Anfangsglied $0,2518$ der für die specifische Wärme dieser Sub-

1) De Heen, Phys. comparée. Bruxelles 1883.

stanz erhaltenen Gleichung wäre um $(3,9 - 0,8)/118 = 0,0256$ oder 10 Proc. zu klein, was jedoch vollständig ausgeschlossen ist. Die „moleculare Arbeit“ lässt sich aber auch, wie man leicht sieht, für die Oxalsäurereihe nicht als ein Multiplum einer Constanten ausdrücken.

Andererseits würde sich ergeben, dass, während die „moleculare Arbeit“ für Oxalsäure bei ca. -50° C. anfinke, positiv zu werden, dies für Malonsäure bei $+5^{\circ}$, für Bernsteinsäure erst bei $+25^{\circ}$ eintreten würde, was gewiss sehr unwahrscheinlich ist. Es dürfte dies wohl darauf zurückzuführen sein, dass Hr. De Heen's „moleculare Arbeit“ nicht die „innere Arbeit“, d. h. der zur Vermehrung der Disgregation verwendete Theil der Wärme ist, die den Körpern zugeführt wird. Die von Hr. De Heen als „mittlere Atomwärme“ angenommene Zahl 2,4 ist jedenfalls nicht ganz genau richtig, und es ist klar, dass deshalb für eine Verbindung mit grosser Atomzahl der hierin enthaltene Fehler stark vervielfacht und auf jene „moleculare Arbeit“ übertragen wird. Ausserdem wäre erst festzustellen, ob jedes Kohlenstoffatom, das in eine Verbindung eingeht, auch wirklich mit der Atomwärme 1,8 in dieselbe eintritt; ob nicht Verschiedenheiten auftreten, je nachdem das C-Atom verschieden verkettet ist. Dass solche Verschiedenheiten stattfinden können, glaube ich daraus schliessen zu dürfen, dass isomere Verbindungen theilweise sehr verschiedene specifische Wärmen aufweisen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hr. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfache Unterstützung, die er mir während deren Ausführung hat angedeihen lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen. In gleicher Weise bin ich Hr. Rector Füchtbauer, der mir bereitwilligst einen Arbeitsplatz im chemischen Laboratorium der hiesigen königlichen Realschule zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet.

Nürnberg, Februar 1888.

**III. Ueber das Verhalten einiger Gase
zum Boyle'schen Gesetze bei niedrigen Drucken;
von Friedrich Fuchs.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 5-6.)

1. In einer dem Jahresberichte der Kgl. Realschule zu Kempten für das Schuljahr 1886/87 beigegebenen Abhandlung habe ich eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, welche die Zusammendrückbarkeit der atmosphärischen Luft und Kohlensäure zum Gegenstande hatten. Schon damals lag es in meiner Absicht, die Untersuchungen auch auf andere Gase auszudehnen; allein die Verpflichtung, die gewonnenen Resultate schon im Juli vorigen Jahres im Drucke erscheinen zu lassen, nöthigte mich, meine Arbeit einstweilen mit den genannten beiden Gasen abzuschliessen. Neuerdings habe ich nun die abgebrochenen Untersuchungen wieder aufgenommen und auch schweflige Säure, Wasserstoff, Ammoniak und Kohlenoxyd hinsichtlich ihres Verhaltens zum Boyle'schen Gesetze geprüft, und gebe in vorliegender Abhandlung ausser den schon früher mitgetheilten Versuchen, die ich hier ganz kurz zusammenfasse, von meinen neueren Beobachtungen ausführlich die Versuche mit schwefliger Säure und Wasserstoff, während ich diejenigen mit Ammoniak und Kohlenoxyd nur vorübergehend erwähne, weil verschiedene Störungen die Genauigkeit dieser Versuche in hohem Grade beeinträchtigten. Bei Kohlenoxyd bildeten sich infolge einer eigenthümlichen Adhäsion dieses Gases an der Glaswand zwischen Glas und Quecksilber flache Bläschen, welche in keiner Weise vollständig entfernt werden konnten; bewegte man das Quecksilber, so lösten sich wohl einige dieser Bläschen von dem Glase ab, dafür entstanden andere von neuem, sodass die Menge des eingeschlossenen Gases einem beständigen Wechsel unterworfen und daher eine genaue Messung der Drucke nicht möglich war. Bei den übrigen Gasen wurde eine ähnliche Erscheinung nicht beobachtet; dagegen war es bei den Versuchen mit Ammoniak ein anderer Umstand, der die Messungen ungemein erschwerte: eine graue Haut, welche

sich im Inneren der das Gas einschliessenden Glaskugeln schon nach kurzer Zeit zu bilden begann, entwickelte sich bei Fortsetzung der Versuche immer mehr und zwang mich schliesslich, dieselben ganz abzubrechen. Da das benutzte Quecksilber nach mehreren Methoden sorgfältig gereinigt und gut getrocknet worden war, so kann die Entstehung der Haut nicht von einer Unreinheit des Quecksilbers herrühren, sondern wird wohl einer chemischen Einwirkung des Ammoniaks auf das Glas oder auch auf das Quecksilber zugeschrieben werden müssen.

Im Folgenden gebe ich zunächst eine kurze Beschreibung der angewandten Versuchsmethode und des Apparates; wegen einer ausführlichen Darstellung der Einzelheiten verweise ich auf meine frühere Arbeit, in welcher sich auch eine genaue Angabe der einschlägigen Literatur vorfindet.

2. Das Verfahren bestand darin, eine gegebene Gasmenge nacheinander in drei genau ausgemessene Räume einzuschliessen und aus den beobachteten Druckdifferenzen im Verein mit den bekannten Volumina die Abweichung vom Boyle'schen Gesetze zu berechnen. Die Messung absoluter Drucke, welche bekanntlich mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, war hier nicht erforderlich; es musste aber dafür die Annahme gemacht werden, dass sich bei so kleinen Druckintervallen, wie sie bei diesen Versuchen thatsächlich vorliegen, die Abweichung als eine lineare Function der Druckdifferenz darstellen lässt. Dass diese Voraussetzung genau erfüllt ist, kann wohl nicht angenommen werden; es ist dies aber auch gar nicht nothwendig, da das Resultat der Rechnung durch mässige Abweichungen von dieser Regel nur unbedeutend beeinflusst wird, und grössere Abweichungen, wenigstens solange die Zusammendrückbarkeit sich mit dem Drucke stetig ändert, nicht vorkommen können.

Regnault, Van der Waals u. a. haben nachgewiesen, dass bis zu Druckintervallen von mehreren Atmosphären die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze sich mit hinlänglicher Genauigkeit durch eine quadratische Function der Druckdifferenz darstellen lässt. Bedeuten also v_1 , v_2 , v_3 die Volumina einer bestimmten Gasmenge bei den Drucken

p_1, p_2, p_3 , und sind A und B gewisse Constanten, so kann man hiernach setzen:

$$\frac{v_1 p_1}{v_2 p_2} = 1 + A(p_2 - p_1) + B(p_2 - p_1)^2,$$

$$\frac{v_1 p_1}{v_3 p_3} = 1 + A(p_3 - p_1) + B(p_3 - p_1)^2.$$

In Hinsicht auf die sehr kleinen Druckdifferenzen, welche bei den vorliegenden Untersuchungen in Betracht kommen — sie werden im Maximum durch eine Quecksilbersäule von ca. 300 mm Höhe gemessen —, lassen sich diese Gleichungen durch die einfacheren:

$$\frac{v_1 p_1}{v_2 p_2} = 1 + A(p_2 - p_1), \quad \frac{v_1 p_1}{v_3 p_3} = 1 + A(p_3 - p_1)$$

ersetzen. Nach einigen geeigneten Umformungen und Einführung der Druckdifferenzen erhält man aus diesen Gleichungen zur Berechnung von A den Ausdruck:

$$A = \frac{(p_3 - p_1) \cdot v_3 \cdot (v_1 - v_2) - (p_2 - p_1) \cdot v_2 \cdot (v_1 - v_3)}{(p_2 - p_1)^2 \cdot v_2 \cdot (v_1 - v_3) - (p_3 - p_1)^2 \cdot v_3 \cdot (v_1 - v_2)}.$$

Da indessen dieser Ausdruck zur Verwerthung der Beobachtungsergebnisse wenig bequem ist, so wurde aus demselben der Quotient:

$$\frac{v_2 p_2}{v_3 p_3} = \frac{1 + A(p_3 - p_1)}{1 + A(p_2 - p_1)} = \frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_2} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$$

abgeleitet. Derselbe gibt die Abweichung vom Boyle'schen Gesetz zwischen den Druckgrenzen p_2 und p_3 und wird in den später folgenden Tabellen mit $1 + k$ bezeichnet werden. Ist dann k auf diese Weise bestimmt, so findet man den Werth von A aus der Gleichung:

$$A = \frac{k}{p_3 - p_2}.$$

3. Die Beobachtungen wurden mit dem in Fig. 5 und 6 skizzirten Apparate angestellt. Auf einem schweren, gusseisernen Dreifuss, dessen obere ebene Fläche mittelst Cylinderringen und Stellschrauben horizontal gestellt werden kann, erheben sich vertical zwei Messingstäbe. Der eine, von 1,20 m Länge und rechteckigem Querschnitte, ist mit einer Milli-

metertheilung versehen und dient als Maassstab, der andere, von ca. 0,45 m Länge, hat einen kreisförmigen Querschnitt; eine Messinghülse *H* kann auf demselben verschoben und an einem beliebigen Punkte festgeklemmt werden. Zwei seitliche Arme dieser Hülse sind die Träger des Glasapparates, welcher für die Aufnahme der zu untersuchenden Gase bestimmt ist. Derselbe (Fig. 6) besteht im wesentlichen aus drei Kugeln *A*, *B* und *C*, welche durch Capillarröhren *r* unter sich und mit den beiden ca. 40 cm langen Glasröhren *AD* und *CE* verbunden sind. Die Röhre *AD* ist bei *F* erweitert, und in die Erweiterung ragt eine Spitze *S* aus schwarzem Glase herein. Eine durch diese Spitze gelegte Horizontalebene und die auf den Capillaren gezogenen Marken *m*, *m'* und *m''* begrenzen drei genau abgemessene Volumina.

Die Röhren *AD* und *CE* sind in zwei einander gleiche, mit einfachen Hähnen *h* und *k* versehene, eiserne Ansatzstücke *M* eingekittet und mittelst derselben in den seitlichen Armen der Hülse *H* festgeklemmt. Zwei in die freien Enden der durchbohrten Ansatzstücke eingekittete feine Glasröhrchen *a* und *b* dienen demselben Zwecke, wie die Bunten'sche Vorrichtung bei Barometern; über diese Röhrchen sind die Fassungen *J* zweier Kautschukröhren geschoben und durch Ueberwurfschrauben luftdicht an den Eisenstücken *M* befestigt.

Auf dem mit Millimetertheilung versehenen Stabe können zwei Schlitten verschoben werden; der untere derselben trägt zwei Quecksilbergefässe *G* und *G'*, welche mit den Kautschukröhren und durch diese mit dem Glasapparate communiciren. Der obere Schlitten trägt einen Nonius sowie eine Elfenbeinnadel *e* und dient zur Bestimmung der Niveauhöhe des Quecksilbers in dem Gefässe *G'*. Jeder Schlitten besteht aus zwei Theilen, von welchen der untere durch eine in der Figur nicht sichtbare Schraube am Maassstab festgeklemmt wird, während eine Mikrometerschraube *c* noch kleinere Verschiebungen des oberen Theiles zulässt. Mehrere passend angebrachte Lupen ermöglichen eine genaue Einstellung und Ablesung.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass derjenige Theil, wel-

cher zur Herstellung constanter Temperatur diene, aus einem Blechcylinder mit messingener Bodenplatte T bestand und durch Führung in der hohlen Messingsäule in passender Höhe festgestellt werden konnte. Die Bodenplatte T hatte zur Aufnahme der Glasröhren AD und CE zwei Durchlochungen und ausserdem noch ein Abflussrohr; der Blechcylinder trug röhrenförmige Durchsichten zur Beobachtung der Marken m und m' .

4. In der zur Berechnung von k abgeleiteten Gleichung:

$$1 + k = \frac{v_2}{v_3} \cdot \frac{v_1 - v_3}{v_1 - v_3} \cdot \frac{p_1 - p_1}{p_2 - p_1}$$

bedeuten die Grössen v_1 , v_2 und v_3 die durch die Quecksilbersäulen im Inneren des Kugelapparates abgeschlossenen Hohlräume. Um das Volumen derselben zu bestimmen, wurden bei geöffneten Hähnen h und k die mit Quecksilber gefüllten Gefässe G und G' langsam erhoben, sodass das in den Röhren AD und CE aufsteigende Quecksilber die Luft in den Kugeln durch eine bei o befindliche offene Spitze verdrängte. Nachdem in dieser Weise alle Kugeln und Röhren vollständig mit Quecksilber gefüllt waren, und man sich überzeugt hatte, dass nirgends an den Glaswänden Luftbläschen hängen geblieben, wurden die Hähne h und k geschlossen und die Kautschukrohre entfernt. Durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne liess man dann das Quecksilber von Marke zu Marke wieder ausfliessen. Die ausfliessenden Mengen wurden getrennt aufgefangen und ihre Gewichte mit einer analytischen Wage bestimmt. Da in der Rechnung nur die Verhältnisse der Volumina vorkommen, so ist es überflüssig, die Volumina selbst abzuleiten, man kann vielmehr direct aus den erhaltenen Gewichtszahlen den Werth des Productes $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ berechnen. Für den Apparat, der bei allen Versuchen, ausgenommen diejenigen der ersten Reihe für atmosphärische Luft, gebraucht wurde, ergaben sich so durch dreimalige Quecksilberwägung die Werthe 2,06936, 2,06939, 2,06935 mit dem Mittelwerthe 2,06937. Da diese Zahlen aus Versuchen berechnet wurden, welche nur durch kurze Zeiträume voneinander getrennt waren, die Capacität der Glaskugeln

aber im Laufe der Zeit Veränderungen erfahren haben konnte, so habe ich etwa ein halbes Jahr später nochmals zwei Volumbestimmungen mit dem benutzten Apparate vorgenommen; ich erhielt dabei für die fragliche Grösse die Zahlen 2,06931 und 2,06940 mit dem Mittelwerth 2,069355, welcher so gut mit dem früher gefundenen übereinstimmt, dass ich diesen, dem ich das grössere Gewicht beilege, auch in den weiteren Rechnungen beibehielt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser Werth nur dann zur Berechnung von k benutzt werden darf, wenn alle Theile des Gases die gleiche Temperatur besitzen; da dieses hier nicht der Fall war, indem immer ein kleiner Bruchtheil der Gasmenge, etwa $\frac{1}{2}$ ccm, die veränderliche Temperatur der Umgebung hatte, während sich der grössere Theil auf der Temperatur des schmelzenden Eises befand, so war an jenem Mittelwerth eine Correction „+0,0411 τ “ anzubringen, wo τ die bei jedem Versuche beobachtete mittlere Temperatur bedeutet.

5. Die Druckmessungen wurden fast ganz in derselben Weise wie bei dem Jolly'schen Luftthermometer vorgenommen. Durch geeignete Handhabung der Gefässe G , G' und der Hähne h und k stellte man das Quecksilber im Schenkel BCE der Reihe nach auf die Marken m , m' , m'' und im Schenkel AD auf die Spitze S ein. Brachte man nun auch jedesmal die Elfenbeinnadel e mit dem Quecksilber in G' zur Berührung, so gaben die Unterschiede der Ablesungen am Nonius die gesuchten Druckdifferenzen.

Die gute Uebereinstimmung der verschiedenen Mittelwerthe des Productes $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ lässt erkennen, dass ein wesentlicher Fehler von k nur durch die Ungenauigkeit des Quotienten der Druckdifferenzen herbeigeführt werden kann. Abgesehen von Ablesungsfehlern beim Messen der Drucke, welche etwa $\frac{1}{50}$ mm betragen mögen, können fehlerhafte Werthe des genannten Quotienten sowohl durch unstetige Aenderungen des Luftdruckes während eines Versuches, als auch durch ungleiche Temperaturvertheilung im Inneren der Gasmasse verursacht werden. Wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass die Variationen des Luftdruckes

manchmal störend auf die Beobachtungen einwirkten, so glaube ich doch nicht, dass hierdurch die Mittelwerthe wesentlich beeinflusst wurden; denn erstens konnten in der kurzen Zeit von drei zusammengehörigen Druckmessungen im allgemeinen überhaupt nur geringe Veränderungen des Luftdruckes vorkommen, und zweitens mussten die den einzelnen Beobachtungen anhaftenden Fehler durch die grosse Zahl der Versuche aus dem Mittelwerth eliminirt werden. Uebrigens wurden die Schwankungen des Luftdruckes durch die Beobachtungen selbst fortwährend controlirt; denn immer folgte eine grössere Anzahl von Versuchen unmittelbar aufeinander, sodass man aus den kleinen Veränderungen in der Stellung des Nonius auf die Aenderungen des Luftdruckes schliessen und den Fehler der Messung der Grösse und dem Zeichen nach beurtheilen konnte. War aber die Aenderung des Luftdruckes auch nur annähernd der Zeit proportional, so fiel der Fehler infolge der Versuchsanordnung und der Eigenschaft des Quotienten der Druckdifferenzen von selbst aus der Rechnung hinaus, und eine Correction wurde überflüssig.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist es, um eine befriedigende Uebereinstimmung der Beobachtungen zu erhalten, unbedingt nothwendig, dass die einzelnen Druckmessungen durch nicht allzugrosse Zeiträume voneinander getrennt sind. Wenn nun die durch Compression und Expansion verursachten Temperaturänderungen des Gases von grösserer Dauer gewesen wären als die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Druckmessungen, so hätte durch diese Störung ein viel grösserer Fehler in die Beobachtungen hereinkommen können, als durch selbst beträchtliche Schwankungen des Luftdruckes. Dies war indessen nicht der Fall: denn, da ich die Versuche so anordnete, dass Compressionen und Expansionen fortgesetzt abwechselten, so hätten bei einigermaßen nennenswerther Temperaturverschiedenheit des Gases aus einem Versuche immer zu grosse, aus dem folgenden aber zu kleine Werthe für die Drucke gefunden werden müssen. Da nie etwas Derartiges beobachtet wurde, so darf man schliessen, dass sich die durch Compression und Ex-

pansion verursachten Temperaturschwankungen des Gases binnen wenigen Minuten ausgeglichen haben.

6. Um den Apparat mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, wurde dasselbe in solcher Menge entwickelt, dass man auf einen kräftigen, mehrere Stunden anhaltenden Gasstrom rechnen durfte. Aus dem Entwicklungsapparate gelangte das Gas zunächst in eine Reihe geeigneter Trockenröhren; von diesen trat es dann durch den Schenkel *AD* in den Kugelapparat ein und wurde schliesslich durch den Schenkel *CE* wieder fortgeleitet. Sobald man annehmen konnte, dass der Apparat mit völlig reinem und trockenem Gase gefüllt war, wurden die Hähne *h* und *k* geschlossen, die Gasentwicklung unterbrochen und die beiden Kautschukrohre, welche zuvor mit gut ausgekochtem Quecksilber gefüllt worden waren, mittelst der Ueberwurfschrauben an den eiserne Ansatzstücken *M* so befestigt, dass die Glasröhrchen *a* und *b* möglichst tief in das Quecksilber eintauchten. Oeffnete man dann wieder die Hähne und hob die Quecksilbergefässe, so sperrte das in den Glasröhren aufsteigende Quecksilber das Gas ab.

Wollte man mit niedrigen Drucken arbeiten, so durfte man nur das Gas auf ein geeignetes Volumen comprimiren, die schon früher erwähnte, an der oberen Verbindungscapillaren angeschmolzene Spitze *o* öffnen und dann rasch wieder verschliessen, sobald sich der Druck des eingeschlossenen Gases mit dem Luftdruck ins Gleichgewicht gesetzt hatte.

Während der Versuche waren die Kugeln mit fein gestossenem Eis umgeben und die Glasröhren und Kautschukschläuche, soweit möglich, noch dicht mit Watte bewickelt.¹⁾ Ausserdem wurde der ganze Glasapparat von einem an beiden Enden verschlossenen Pappcylinder umhüllt, in welchem nur einige kleine Oeffnungen zur Beobachtung der Marken eingeschnitten waren; ein passend angebrachtes Thermometer mass die Temperatur desjenigen Gasvolumens, dem die Temperatur 0° nicht gegeben werden konnte.

1) Mehrere Vorversuche, bei denen diese Vorsichtsmaassregel nicht getroffen war, ergaben ziemlich schwankende Resultate.

Um weitläufige Erörterungen zu vermeiden, übergehe ich eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und wende mich zur Mittheilung der Beobachtungsergebnisse.

A. Atmosphärische Luft.

Die bei den Versuchen benutzte Luft wurde zur Entfernung der atmosphärischen Kohlensäure zunächst durch eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche geleitet und sodann durch concentrirte Schwefelsäure und zwei Chlorcalciumröhren von je 1 m Länge getrocknet.

Da die Ergebnisse dieser Versuche schon in meiner früheren Arbeit ausführlich mitgetheilt wurden, so kann ich mich hier darauf beschränken, die Gesamtergebnisse anzugeben. Die folgende Tabelle enthält in den drei ersten Columnen die in Millimetern Quecksilber gemessenen Drucke, zwischen welchen die Compressionen stattfanden, in der vierten Columnne die Druckdifferenz, welche dem in der fünften Columnne angegebenen Werthe von k entspricht, und endlich in der letzten Columnne den Werth von A , multiplicirt mit 10^3 .

	p_3	p_2	p_1	Druckdiff.	k	$10^3 \cdot A$
1. Reihe	1125	957	808	168	+0,00007	+ 42
2. "	592	502	418	90	-0,00015 ¹⁾	-171
3. "	469	398	331	71	-0,00022	-310
4. "	376	319	265	57	-0,00038	-666

B. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wurde nach einem von Gorup-Besanez angegebenen Verfahren aus doppelkohlensaurem Natron und verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure entwickelt; sie gelangte aus dem Entwicklungsapparat zunächst in ein Paar, concentrirte Schwefelsäure enthaltende Trockenröhren, von diesen in ein Chlorcalciumrohr und endlich durch eine Röhre mit wasserfreier Phosphorsäure in den Kugelapparat,

1) In der früheren Abhandlung ist hier unrichtigerweise $-0,0,18$ angegeben.

durch welchen das Gas fünf Stunden lang hindurchgeleitet wurde. Die folgende Tabelle enthält die Gesammtergebnisse von sechs Versuchsreihen, in derselben Weise zusammengestellt wie bei atmosphärischer Luft.

	p_3	p_2	p_1	Druckdiff.	k	$10^3 \cdot A$
1. Reihe	1048	890	742	158	0,00177	1120
2. "	849	721	601	128	0,00134	1047
3. "	754	640	533	114	0,00100	877
4. "	623	529	441	94	0,00067	713
5. "	501	425	354	76	0,00040	526
6. "	381	323	269	58	0,00023	397

C. Schweflige Säure.

Das Gas wurde durch Erhitzen von Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet.

Die Resultate der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die beiden ersten Columnen enthalten auf gleicher Horizontalreihe die zusammengehörigen Druckdifferenzen, die dritte Columnne enthält den Quotienten derselben, die vierte den mit Rücksicht auf die veränderliche Temperatur der Umgebung corrigirten Werth von $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ und die fünfte den aus den Angaben der dritten und vierten Columnne berechneten Werth von k . Dabei sind immer diejenigen Versuche zu einem Mittelwerth vereinigt, für welche $v_2/v_3 \cdot (v_1 - v_3)/(v_1 - v_2)$ den gleichen Werth hatte; die Reihenfolge der Versuche ist infolge dessen hier eine andere, als sie in Wirklichkeit war. Am Kopfe einer jeden Tabelle findet man noch die Drucke angegeben, zwischen welchen die Compressionen stattfanden.

I. Grenzdrucke: 1017 mm. 867 mm. 725 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2, v_1 - v_3}{v_3 \quad v_1 - v_2}$	k
141,66	291,75	0,48556	2,06943	0,00499
62	66	557	"	
62	62	563	"	
64	64	567	"	
66	66	570	"	
61	57	568	"	
62	59	570	"	
64	70	557	"	
64	54	583	2,06944	
64	66	564	"	0,00507
63	64	563	"	
63	62	567	"	
61	62	560	"	
62	61	565	"	
66	66	570	"	
71	71	579	"	
63	63	565	"	
64	66	564	"	
65	73	555	"	
74	78	578	"	
66	60	580	"	
62	65	558	"	
67	74	560	"	

II. Grenzdrucke: 806 mm. 686 mm. 573 mm.

112,68	232,27	0,48512	2,06941	0,00391
70	28	519	2,06942	0,00406
80	51	514	2,06944	0,00384
83	60	508	"	
81	55	510	"	
81	57	506	"	
83	60	508	"	
82	60	504	"	
80	52	512	"	
79	55	502	"	
80	58	500	2,06945	
72	41	501	"	0,00384
86	62	517	"	
83	57	515	"	
81	52	517	"	
80	57	502	"	
79	46	520	"	
74	44	503	"	
82	58	508	"	
76	50	499	"	
72	38	507	"	
74	44	503	"	0,00416
76	52	495	"	
82	53	519	"	
86	59	523	2,06946	

III. Grenzdrucke: 706 mm. 601 mm. 502 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
98,96	204,08	0,48491	2,06944	0,00349
99	10	501	2,06945	
96	06	496	"	
98	07	503	"	
98	12	491	"	
99	14	491	"	
99,00	11	503	"	
02	20	491	"	
98,97	08	496	"	
93	02	491	"	
92	203,99	492	"	0,00352
93	204,02	491	"	
96	08	491	"	
90	01	478	"	
98	14	486	"	
99	18	482	"	
96	06	496	"	
96	10	486	"	
98	11	494	"	
92	00	490	"	
99	13	493	"	0,00362
99,05	23	499	2,06946	
98,91	203,98	490	"	
99,00	204,12	501	"	

IV. Grenzdrucke: 602 mm. 512 mm. 427 mm.

84,52	174,38	0,48470	2,06945	0,00303
56	45	472	"	
53	41	466	"	
52	39	466	"	
54	44	464	2,06946	
53	44	458	"	
53	42	464	"	
54	41	472	"	
50	33	471	"	
51	39	460	"	0,00293
54	46	458	"	
43	19	464	"	
52	39	467	"	
54	45	461	"	
50	37	460	"	
53	44	458	2,06947	
51	36	469	"	
48	34	457	"	
51	42	452	"	0,00283
49	37	454	"	
47	34	452	"	
49	38	452	"	
42	16	472	"	

V. Grenzdrucke: 505 mm. 429 mm. 358 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
71,03	146,53	0,48475	2,06943	0,00315
04	57	469	2,06944	
01	67	415	"	
09	69	463	"	
05	65	449	"	
06	65	456	"	
09	71	456	"	
08	68	459	"	
11	78	447	"	
05	70	432	"	
06	74	426	"	0,00253
10	78	439	"	
06	69	424	"	
23	94	476	"	
08	74	439	"	
09	75	443	"	
12	80	447	"	
08	74	440	"	
01	66	418	"	
16	91	438	2,06945	0,00230
70,98	57	428	"	
71,06	74	426	2,06946	0,00216

VI. Grenzdrucke: 441 mm. 375 mm. 313 mm.

62,17	128,46	0,48897	2,06945	0,00161
14	38	403	"	
13	36	403	"	
10	32	395	"	
11	34	395	2,06946	
23	56	405	"	
20	52	397	"	
12	39	384	"	
20	54	390	"	
22	49	424	"	
12	31	414	"	0,00174
16	46	389	"	
12	31	414	"	
21	52	405	"	
17	47	393	"	
21	53	401	"	
20	46	420	"	
22	49	424	"	
27	58	429	"	
19	45	416	"	
14	40	396	"	0,00189
62,28	128,61	0,48425	2,06947	
22	54	405	"	
19	43	423	"	
14	38	403	"	
17	41	415	"	
21	52	405	"	

VII. Grenzdrucke: 361,5 mm. 307 mm. 256 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
51,03	105,43	0,48402	2,06946	0,00166
51,05	52	379	2,06949	
51,04	47	393	"	
51,08	50	417	"	
51,03	39	420	"	0,00171
51,09	52	417	"	
51,06	46	417	"	
51,04	43	411	"	
51,02	48	369	"	2,06950
51,04	45	403	"	
51,12	59	414	"	
51,08	57	385	2,06950	
51,08	46	388	"	0,00121
51,08	62	362	"	
51,04	54	361	"	
51,01	42	388	"	
51,04	53	366	"	2,06951
51,05	44	415	"	
51,10	66	363	"	
51,06	51	394	"	
51,06	53	385	"	0,00135
50,99	43	364	"	
50,95	32	376	2,06951	
51,08	55	394	"	
51,03	45	393	"	0,00135
51,09	55	404	"	
51,00	44	369	"	
51,06	54	380	"	

Mit Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Werthe von k ergeben sich aus diesen sieben Versuchsreihen für k und A folgende Mittelwerthe:

Reihe	Druckdifferenz	k	$10^3 \cdot A$
1	150 mm	0,00504	3360
2	119,7 "	0,00386	3228
3	105,1 "	0,00353	3359
4	89,9 "	0,00291	3237
5	75,6 "	0,00252	3333
6	66,2 "	0,00175	2644
7	54,4 "	0,00143	2630

D. Wasserstoff.

Der zu den Versuchen benutzte Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid entwickelt. Um

das Gas zu trocknen, wurde es in concentrirte Schwefelsäure geleitet und passirte dann noch zwei Trockenröhren, von denen die eine mit Phosphorsäureanhydrid, die andere mit Aetzkali gefüllt war. Wie die nachstehenden Tabellen erkennen lassen, war die Abweichung des Wasserstoffes vom Boyle'schen Gesetze so gering, dass es nicht gelang, den Sinn derselben festzustellen.

I. Grenzdrucke: 865 mm. 734 mm. 611 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
122,82	254,16	0,48324	2,06949	+0,00002
85	24	320	"	
93	32	337	2,06950	
85	25	318	"	+0,00020
89	24	336	"	
84	22	320	2,06951	
86	25	322	"	-0,00001
89	33	318	"	
88	31	319	2,06952	
90	28	332	"	+0,00016
88	22	336	"	
90	32	325	"	
87	27	323	2,06953	+0,00008
85	23	322	"	
83	13	334	"	
81	10	332	"	

II. Grenzdrucke: 777 mm. 659 mm. 549 mm.

110,26	228,18	0,48322	2,06946	0,00000
17	02	316	2,06948	-0,00008
19	07	314	"	
22	12	316	"	
24	14	321	"	
26	21	315	"	
34	33	325	"	-0,00016
29	27	315	"	
27	24	313	2,06950	
27	23	316	"	
33	37	313	"	
30	31	311	"	-0,00012
29	30	309	2,06951	
26	18	322	"	
13	227,97	313	"	
28	228,22	321	2,06952	
30	26	321	"	+0,00001

III. Grenzdrucke: 669 mm. 567 mm. 472 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
95,02	196,66	0,48317	2,06945	-0,00010
00	56	331	2,06946	
94,88	34	325	"	
95	53	313	"	
89	42	310	"	-0,00005
94	48	321	2,06947	
96	50	326	"	
96	46	335	"	
95,01	56	336	2,06948	+0,00012
94,94	48	321	"	
96	50	326	"	
95,02	62	327	"	
00	54	336	"	+0,00015
94,98	54	326	"	

IV. Grenzdrucke: 534 mm. 453 mm. 377 mm.

75,70	156,71	0,48306	2,06948	-0,00007
76,04	157,33	332	"	
75,76	156,80	316	"	
87	157,00	325	2,06949	
79	156,82	329	2,06950	+0,00008
81	94	305	"	
80	90	311	2,06952	
85	157,01	309	"	
72	156,74	311	"	-0,00013
78	88	306	"	
79	84	324	"	
84	94	324	"	

V. Grenzdrucke: 450 mm. 382 mm. 318 mm.

63,84	132,15	0,48309	2,06948	-0,00013
86	20	305	"	
87	22	306	"	
85	14	320	"	
87	18	320	"	
88	19	325	"	
88	20	321	"	
83	14	305	2,06949	
85	20	298	"	
89	25	310	"	
86	20	305	"	-0,00016
84	16	305	"	
84	17	302	"	
86	21	302	"	
89	21	325	"	
87	23	302	"	
93	26	336	"	
90	20	336	"	
89	19	332	"	
86	14	328	2,06950	
90	24	321	"	+0,00008
87	17	325	"	

VI. Grenzdrucke: 351 mm. 298 mm. 248 mm.

$p_2 - p_1$	$p_3 - p_1$	$\frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$	$\frac{v_2 \cdot v_1 - v_3}{v_3 \cdot v_1 - v_2}$	k
49,83	103,10	0,48330	2,06949	+0,00018
79	02	330	2,06950	
84	11	337	"	
85	16	323	"	
82	10	322	"	
82	07	336	"	+0,00016
88	19	337	"	
79	06	312	"	
85	14	333	"	
84	12	332	"	
80	04	331	"	-0,00007
90	25	329	"	
84	12	332	2,06951	
77	03	306	"	
77	02	311	"	
78	02	320	"	

Die folgende Tabelle enthält die mittleren Werthe von k und A für Wasserstoff.

Reihe	Druckdifferenz	k	$10^3 \cdot A$
1	131 mm	+0,00010	+ 76
2	118 "	-0,00009	- 76
3	101,5 "	+0,00007	+ 69
4	81 "	-0,00009	-111
5	68 "	-0,00012	-176
6	53 "	+0,00010	+188

Um von der Zusammendrückbarkeit der untersuchten Gase ein anschaulicheres Bild zu geben, als es die vorstehenden Versuchsreihen vermögen, habe ich aus den Elementen derselben für verschiedene Drucke zwischen 250 und 1000 mm den Werth des Productes aus Druck und Volumen berechnet. Dieses Product wäre für ein ideales Gas bei allen Drucken eine Constante, für die wirklichen Gase aber ist es mit dem Drucke veränderlich, und der Grad seiner Zu- und Abnahme kann als Maass der Abweichung des Gases vom Boyle'schen Gesetze betrachtet werden. Die für Luft, Kohlensäure und schweflige Säure gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; der Anfangsdruck beträgt 1000 mm, das Anfangsvolumen 10 Volumen-einheiten.

Druck in mm	$p \cdot v$		
	Luft	Kohlensäure	schwefl. Säure
1000	10000	10000	10000
900	10000,4	10011	10033,6
800	10000,8	10022,4	10067
700	10001	10033	10100
600	10000	10042,4	10133
500	9998,3	10052	10166,4
400	9996	10057	10198
300	9991	10061	10225
250	9988	10063	10251

Für Luft nimmt das Product aus Druck und Volumen mit abnehmendem Drucke zunächst etwas zu, dann ab, für die beiden anderen Gase nimmt es fortwährend zu, und zwar bei niedrigen Drucken langsamer als bei höheren.

Ehe ich diese Ergebnisse weiter bespreche, möchte ich zuvor noch zeigen, in welcher Weise die Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetze den Werth mancher Grösse beeinflusst, die man gewöhnlich als Constante zu betrachten pflegt. Zu dem Ende gebe ich in der folgenden Tabelle die auf atmosphärische Luft bezogenen Dichtigkeiten der Kohlensäure und schwefligen Säure, berechnet auf Grund der Resultate vorliegender Versuche. Für die Dichtigkeit der Kohlensäure unter Atmosphärendruck ist die Zahl 1,5291, für diejenige der schwefligen Säure die Zahl 2,230 angenommen.

Druck in mm	Dichtigkeit der	
	Kohlensäure	schwefl. Säure
760	1,5291	2,2300
700	1,5282	2,2256
600	1,5266	2,2181
500	1,5250	2,2104
400	1,5239	2,2031
300	1,5224	2,1962
250	1,5217	2,1899

Wie man sieht, nehmen die Dichten der beiden Gase mit dem Drucke ab.

7. Ueberblickt man die für das Product aus Druck und Volumen hergestellten Reihen oder auch die Tabellen, welche die Mittelwerthe von k und A enthalten, so bemerkt man, dass bei zunehmender Dichte in dem Druckgebiete zwischen

250 und 700 mm die Elasticität der atmosphärischen Luft stets höher, diejenige der Kohlensäure und schwefligen Säure stets niedriger ist, als sie nach dem Boyle'schen Gesetze sein müsste. Während also die beiden letzten Gase auch bei den niedrigsten Drucken dieser Versuche noch in demselben Sinne vom Boyle'schen Gesetze abweichen, wie bei sehr viel höheren, hat die atmosphärische Luft, welche erwiesenermassen bei Drucken über einer Atmosphäre stärker comprimierbar ist, als das Boyle'sche Gesetz verlangt, ihr Verhalten beim Uebergang von hohen Drucken zu niedrigen geändert, und es wird daher dieses Gas in der Nähe eines bestimmten Druckes, der nicht sehr viel von dem atmosphärischen Drucke verschieden sein kann, dem genannten Gesetze mit grosser Annäherung folgen.

Da bei atmosphärischer Luft k mit abnehmendem Drucke sich rasch vergrössert, so könnte man vielleicht geneigt sein, hieraus zu schliessen, dass für dieses Gas die Proportionalität zwischen der Grösse der Abweichung und der Druckdifferenz auch nicht einmal annähernd gewahrt bleibt, und dass infolgedessen die zur Berechnung von k und A abgeleiteten Formeln für atmosphärische Luft ihre Gültigkeit verlieren. Dieser Schluss scheint mir jedoch mit Rücksicht auf den grossen Einfluss der Beobachtungsfehler bei den niedrigen Drucken nicht statthaft; aber selbst wenn auch die Voraussetzung einer angenäherten Proportionalität zwischen Abweichung und Druckdifferenz nicht mehr bestände, so würde hierdurch doch nur der absolute Werth, nicht aber das Vorzeichen von k unrichtig werden. Man darf daher aus den Versuchen wenigstens schliessen, dass die atmosphärische Luft bei niedrigen Drucken in negativem Sinne vom Boyle'schen Gesetze abweicht. Wahrscheinlich ist es dabei, dass der absolute Werth der Abweichung grösser wird, wenn der Druck abnimmt.

Bei der Kohlensäure ist, wie man aus dem langsamen Abnehmen von A ersieht, die Abweichung innerhalb der Grenzen eines einzelnen Versuches schon mit hinreichender Genauigkeit der Druckdifferenz proportional; je kleiner aber die Drucke werden, um so schneller fällt der Werth von k

im Verhältniss zur Druckdifferenz, ein Umstand, der darauf hinzudeuten scheint, dass auch für die Kohlensäure ein noch endlich grosser Druck existirt, bei welchem die positiven Abweichungen in negative übergehen. Der Druck, bei dem dieser Uebergang stattfinden würde, müsste jedenfalls unter 200 mm liegen.

Eine ähnliche Erscheinung, wenn auch weniger stark ausgeprägt, bietet die schweflige Säure. Auch hier kann man aus dem raschen Abnehmen von A bei den Versuchen der zwei letzten Reihen schliessen, dass das Gas den Zustand eines idealen zu erreichen strebt, noch ehe der Druck unendlich klein wird. Im Druckbereiche der fünf ersten Reihen aber findet die Proportionalität zwischen Abweichung und Druckdifferenz nicht nur innerhalb der Grenzen eines einzelnen Versuches, sondern im ganzen Intervalle von 1000 mm bis herab zu 350 mm statt; denn die geringen Schwankungen von A sind offenbar nur durch Beobachtungsfehler hervorgerufen. — Es ist dieses Verhalten gerade bei der schwefligen Säure sehr merkwürdig, da der höchste hier angewendete Druck nicht mehr weit von dem Condensationsdrucke entfernt war, und man eigentlich eine rasche Zunahme der Zusammendrückbarkeit bei Annäherung an den Verflüssigungspunkt erwarten sollte.

Für den Wasserstoff haben die Beobachtungen zu keinem positiven Resultate geführt, indem es nicht, wie bei den übrigen Gasen, gelang, den Sinn der Abweichung festzustellen. Aus der ersten, dritten und sechsten Reihe ergaben sich positive, aus der zweiten, vierten und fünften negative Werthe von k . Absolut genommen waren diese Werthe alle kleiner als der kleinste Werth von k bei atmosphärischer Luft, sodass die Versuche wenigstens beweisen, dass auch bei niedrigen Drucken der Wasserstoff weniger von dem Boyle'schen Gesetze abweicht als die atmosphärische Luft.

Zum Schlusse fasse ich die wichtigsten aus diesen Untersuchungen gewonnenen Resultate kurz also zusammen:

1) Bei mittleren Temperaturen definirt das Boyle'sche Gesetz im allgemeinen nicht den Grenzzustand, welchem sich die Gase bei fortgesetzter Verdünnung nähern, sondern den

Uebergang von positiven Abweichungen zu negativen. Dieser Uebergang kann sowohl bei hohen, als auch bei niedrigen Drucken stattfinden, aber immer nur in kleinen, eigentlich unendlich kleinen Druckintervallen, weil jede endlich grosse Veränderung des Volumens auch die Kräfte verändert, welche zwischen den Molecülen des Gases thätig sind.

2) Bei atmosphärischer Luft von 0° findet ein solcher Zeichenwechsel der Abweichung unter einem Drucke statt, der wenig kleiner ist als der atmosphärische. Wenn auch für die Kohlensäure und schweflige Säure ein Zustand existirt, der den Uebergang von positiven Abweichungen zu negativen vermittelt, so tritt derselbe bei Drucken ein, die jedenfalls beträchtlich kleiner sind als die niedrigsten bei diesen Versuchen.

3) Die Abweichung des Wasserstoffes vom Boyle'schen Gesetze ist bei niedrigen Drucken so gering, dass man dieses Gas ohne merklichen Fehler als ein ideales betrachten kann.

Speyer, im April 1888.

IV. *Zur Frage über die electricische Leitungsfähigkeit hoch evacuirter Räume;* von K. Wesendonck.

(Hierzu Taf. IV Fig. 7—10.)

Im Repert. der Physik, 19. p. 119. 120. 1883, sind Versuche von Krajewitsch beschrieben, deren Hr. G. Wiedemann¹⁾ in seinem Werke über Electricität an hervorragender Stelle Erwähnung thut, was mich schon vor ca. drei Jahren veranlasste, eine Wiederholung derselben anzustellen. Krajewitsch experimentirte mit einer Glasröhre, in deren Enden Bleiröhren als Electroden eingekittet waren, während eine dritte solche an einer zwischen den Enden gelegenen Stelle sich befand. Der Abstand ab (Fig. 7) betrug 330 mm,

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. p. 592. 1885.

ac 125 mm, bc 205 mm. Evacuirt man so weit, dass die electrischen Entladungen eines Inductoriums zwischen ab , also der längsten Strecke, kein Leuchten mehr bewirkten, so war dies doch noch der Fall bei ac und bc . Infolge weiteren Auspumpen zeigte sich bei ab und bc kein Licht mehr so geschah dies doch noch bei der kürzesten Strecke ac . Daraus folgte Krajewitsch einen mit der Länge der eingeschalteten Strecke wachsenden Widerstand innerhalb eines hochevacuirten Raumes, entgegen den Anschauungen anderer Physiker, insbesondere Hrn. Edlund's.

Wer, ich möchte sagen, die Launenhaftigkeit des electrischen Leuchtens in sehr stark verdünnten Räumen kennt, weiss, dass derartige Versuche, wie die des Hrn. Krajewitsch, recht heikel sind und sehr zahlreicher Wiederholungen bedürfen, um einen allgemeinen Schluss zu gestatten. Die Zerstäubung der Electroden, aus denselben ausgetriebene Gase, Einwirkung der Entladung auf ihre Umgebungen, besonders Kittstellen und dergleichen, Funkenerscheinungen an den die Electroden tragenden Theilen, Ablösung von adsorbirten Gasen, die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der die electrostatische Ladung der Glaswände eintritt, wobei kurze Strecken vielleicht begünstigt sind, etc., beeinflussen und verändern den Zustand der Entladung in hochverdünnten Räumen fast beständig. Gleichmässig immer wiederkehrende Resultate sind daher oft fast gar nicht zu erlangen. Bei Versuchen, wie den vorliegenden, ist es vor allem wesentlich, dass beim Vergleich verschieden langer, von den Entladungen durchsetzter Strecken dieselbe Electrode stets als Kathode dient; denn der wesentlichste Theil des Widerstandes hoch evacuirter Räume ist wohl sicher an dieser zu suchen. Verschiedene als Kathode dienende Electroden dürften daher kaum noch vergleichbare Resultate liefern. Dass der Widerstand der Gasstrecke zwischen Anode und Kathode eine merkliche Rolle spiele, schienen mir selbst einmal gewisse Versuche zu zeigen, aber bei näherer Betrachtung ergab sich, dass dies nicht der Fall gewesen.¹⁾

1) Man sehe K. Wesendonek, Wied. Ann. 26. p. 101. 1885.

Die Versuche stellte ich zunächst mit einer Röhre an von nahe denselben Dimensionen, wie diejenige, welche Hr. Krajewitsch benutzte, und dann noch mit anderen Röhren von grösserer Differenz der beiden in Betracht kommenden Strecken, nämlich $730 \text{ mm} = ab$ und $125 \text{ mm} = ac$ (Fig. 7). Die Weite der Röhren war etwas verschieden und schwankte zwischen 22 und 31 mm im Durchmesser. Als Electroden dienten zunächst solche aus Aluminium, wie sie bei Spectralröhren angewendet zu werden pflegen. Dann ersetzte ich das Aluminium durch Blei, um mich den Versuchsbedingungen von Hrn. Krajewitsch zu nähern. Endlich benutzte ich eine electrische Vacuumröhre von ca. 31 mm Weite, die nur an dem einen Ende a (Fig. 8) eine feste Electrode besass, an dem anderen Ende befand sich das Rohr d , welches zur Pumpe führte, das so in keiner der Strombahnen zu liegen kam. Die Electrode (Fig. 9) besteht aus einem eingeschmolzenen, bei α verschlossenen und umgebogenen Glasrohr $\alpha\beta$, das bei α von einem Platindraht γ durchsetzt wird. Diesen letzteren umgibt ein an $\alpha\beta$ angeschmolzenes Glasröhrchen δ , welches an seinem Ende mit reinem Blei ausgefüllt ist, andererseits ruhte die Röhre $\alpha\beta$ auf einer gläsernen Gabel als Stütze. In den gebogenen Theil von $\alpha\beta$ wird Quecksilber gegossen, in das der Kathodendraht taucht. Die beiden anderen Electroden sind ebenso construirt, nur unten etwas umgebogen (Fig. 10), und die Röhre $\alpha\beta$ befindet sich an einem sorgfältig geschliffenen Stöpsel, der in die ausgeschliffenen Hülsen bei b und c (Fig. 8) genau hineinpasst. Die Dimensionen waren so gewählt, dass der horizontale Theil $\alpha\varphi$ (Fig. 10) in die Axe der Röhre zu liegen kam, und die freie Bleifläche φ gegen die Kathode hin gerichtet war. Die Dichtung geschieht durch aufgegossenes Quecksilber, sodass an dem ganzen Apparate kein eventuell störendes Fett- oder Kittmittel zu finden ist. Man kann dann die Anoden b und c miteinander vertauschen und so einen etwaigen speciellen Einfluss der einen oder der anderen derselben eliminiren. Zum Zwecke des Vertauschens wurden Pumpe und electrische Röhre mit Luft gefüllt durch ein an dem Trockengefäss der Pumpe befindliches, zur capillaren

Spitze ausgezogenes Rohr, das man einfach abschnitt. Durch Erhitzen des Zuleitungsrohres *d* bis zum Erweichen gelang es dann, die Vacuumröhre so weit hinabzubiegen, dass das zur Dichtung dienende Quecksilber abfloss. Dann bog man die Vacuumröhre wieder in ihre erste Stellung zurück, vertauschte die Electroden, dichtete sie wieder mit Quecksilber und evacuirte aufs neue. Es sind, wie man sieht, auf diese Weise Versuche unter mannigfach variirten Bedingungen möglich. Bei bereits erreichtem hohen Grade derselben nimmt die Verdünnung durch Auspumpen nur sehr langsam zu. Es wäre daher bei passender electromotorischer Kraft wohl möglich, einen Punkt zu erreichen, bei dem gerade noch ein Durchgang des Stromes auf einer Strecke einträte, während dies auf der anderen nicht mehr sich zeigte, auch wenn der Unterschied in dem Widerstande nur sehr gering sein sollte. Würde sich hierbei beständig eine Ueberlegenheit der kürzeren Strecke zeigen, so müsste man wohl allerdings einen kleineren Widerstand für diese zugeben, wenigstens soweit das electrische Leuchten für den Durchgang des Stromes massgebend ist. Man kann bei solchen Beobachtungen auch den Moment ins Auge fassen, bei dem das deutlich ausgeprägte Licht an der Anode verschwindet, oder das Verlöschen der Röhre infolge von Berührung, ob dies auf beiden Strecken *ceteris paribus* in gleicher Weise stattfindet. Bei kurzen Strecken hat man jedoch zu beachten, dass Berührung auf beide Electroden zugleich, sowohl Anode wie Kathode einwirken kann, bei langen Strecken ist dies nicht der Fall. Es ergaben sich nun wohl zeitweise Erscheinungen, die den Resultaten des Hrn. Krajewitsch entsprachen, aber keinesfalls trat dies beständig ein. Im Gegentheil, bei starken Verdünnungen, die einen Durchgang des Stromes in der kurzen Strecke nicht mehr gestatteten, sodass diese entweder ganz dunkel war oder nur ein schwaches grünes Glimmen zeigte, fand sich auf der langen Strecke noch ein ganz entschieden sichtbares Leuchten. Die zuletzt beschriebene Vacuumröhre ergab dies Verhalten sehr ausgesprochen, ganz unabhängig von dem Vertauschen der als Anode dienenden Electroden. So zeigt sich bei vor ganz kurzem angestellten Versuchen, dass nach

längerem Pumpen die kurze Strecke ganz oder fast dunkel erschien, kaum ein Zucken oder ein nebelhafter Schimmer zu sehen war, während bei langer Strecke von der Anode bis zur näheren Electrode hin deutlich Licht auftrat, und nur vor der Kathode ein allerdings ziemlich langer, dunkler Raum sich befand. Ein anderes mal zeigte sich die ganze lange Strecke hell, mit deutlicher, grüner Fluorescenz um die Kathode herum. Bei der kurzen Strecke dagegen war zwischen Anode und Kathode alles dunkel, und nur jenseits der ersteren zeigte sich ein ganz matter Lichtschimmer. Solche Erscheinungen konnte man beobachten, gleichgültig, ob während des Auspumpens auf der langen oder kurzen Strecke Entladungen stattfanden, wodurch ja bekanntlich die Evacuation erleichtert wird. Zuckt oder flackert das Licht noch stark in der Röhre, so kann leicht eine Täuschung dadurch entstehen, dass die positive Lichterscheinung, und besonders das bei sehr starker Verdünnung auch um die Anode herum sich zeigende grüne Leuchten dem negativen Lichtphänomen bei der kurzen Strecke viel näher liegt als bei der langen, erstere also viel heller erleuchtet erscheint, ohne dass der Strom sie leichter zu durchsetzen vermöchte. Auch mag bei der langen Strecke der Widerstand derselben durch von der näher stehenden Electrode ausgeübte Electrorepulsion etwas vergrößert werden. Beachtete man indessen solche Umstände, so zeigte die Beobachtung bei meinen Versuchen keinerlei Differenzen für lange oder kurze von den Entladungen durchsetzte Strecken. *Ist der Widerstand des hochverdünnten Raumes an der Kathode einmal gebrochen, so scheint wenigstens in Bezug auf die leuchtenden Entladungen die Entfernung der Anode innerhalb weiter Grenzen keine Rolle mehr zu spielen.* Bei äusserster Evacuation erscheint, wie gesagt, die längere Strecke bevorzugt, was aber vielleicht daher rührt, dass die Theile der Röhre in der Nähe der Kathode besser von adsorbirten Gasen befreit sind, als die entfernteren. Eine etwa aufblitzende, mehr oder minder schwache, leuchtende Entladung kann dann auf der langen Strecke noch Gastheilchen ablösen und sich so erhalten, während dies in der Nähe der Kathode nicht mehr angeht. Viel-

leicht liesse sich dieser Einfluss dadurch eliminiren, dass man sehr lange Röhren verwendete, bei denen beide Anoden von der Kathode gehörig weit entfernt angebracht werden könnten.

Berlin, den 11. August 1888.

**V. Ueber die electrolytische Leitung
des Bergkrystalls;
von E. Warburg und F. Tegetmeier.**

(Aus den Gött. Nachr. vom 30. Mai 1888; mitgetheilt von den Herren Verf.)

§ 1. Vor kurzem¹⁾ haben wir gezeigt, dass eine senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Platte aus Bergkrystall, deren Endflächen durch Belegungen von Gold oder Graphit leitend gemacht sind, unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptaxe gerichteten grossen electromotorischen Kraft bei etwa 230° eine permanente Veränderung erleidet: die Platte bösst dabei das electrische Leitungsvermögen, welches sie im frischen Zustande besitzt, bis auf einen sehr kleinen Theil ein. In Richtungen senkrecht zur Hauptaxe erweist sich der Bergkrystall auch bei höherer Temperatur als ausgezeichnete Isolator.²⁾

Durch Abschleifen einer 0,05 mm dicken Schicht von den Endflächen der permanent veränderten, senkrecht zur Hauptaxe geschnittenen Platte wurde der ursprüngliche Zustand nicht wieder hergestellt; die permanente Veränderung betraf also das Innere des Quarzes.

§ 2. Wir haben seitdem zunächst untersucht, ob zugleich mit dem Leitungswiderstand auch andere Eigenschaften des Quarzes (optische, pyroelectrische) eine permanente Veränderung erfahren, aber keine solche Veränderung nachweisen können.

1) E. Warburg u. F. Tegetmeier, Wied. Ann. **32**. p. 447. 1887.

2) Ein Unterschied zwischen dem parallel und senkrecht zur Hauptaxe bestehenden Leitungsvermögen wurde bei gewöhnlicher Temperatur schon von J. Curie bemerkt. Compt. rend. **130**. p. 930. 1886.

Darauf suchten wir zu ermitteln, ob die permanente Veränderung sich auf die ganze Masse der Quarzplatte erstrecke oder nicht. Es wurden dazu von einer permanent veränderten Quarzplatte Schichten durch Abschleifen abgetragen und der Leitungswiderstand stets bei derselben Temperatur untersucht. Dabei ergab sich, dass man von der Seite, an welcher der die permanente Veränderung erzeugende Strom ausgetreten war, und welche die Kathode heissen mag, Schichten bis zu 0,2 mm dick fortnehmen konnte, ohne von der permanenten Veränderung einen Theil rückgängig zu machen. Trug man aber von der Anodenseite dickere und dickere Schichten ab, so nahm das Leitungsvermögen mehr und mehr zu, ohne allerdings, trotz der dabei eingetretenen Verdünnung der Platte, den ursprünglichen Werth zu erreichen.

§ 3. Diese Versuche führten auf die Vermuthung, dass die permanente Veränderung durch eine electrolytische Leitung des Bergkrystalles in der Richtung seiner Hauptaxe und eine damit verbundene Bildung einer schlecht leitenden Schicht an der Anodenseite herbeigeführt sei. Um die Bildung jener vermutheten, schlecht leitenden Schicht zu verhüten, wandten wir als Belegung auf der Anodenseite Natriumamalgam an. Auf die an der Kathodenseite mit Gold belegte Platte wurde dazu ein abgeschliffener beschwerter Glaszylinder gestellt und in diesen Natriumamalgam gefüllt, welches mit Paraffin bedeckt war. Als der Strom in der Richtung vom Natriumamalgam zum Goldblatt geleitet wurde, zeigte sich in der That, dass die Abnahme der Stromstärke, mithin die Bildung der schlecht leitenden Schicht fortfiel; es konnte so bei einer Potentialdifferenz von einigen hundert Volts per Millimeter beliebig lange ein Strom durch den Quarz in der Richtung der Hauptaxe geschickt werden, welcher 1 bis 2 mg Silber in der Stunde ausschied. Wurde anstatt des Natriumamalgams Quecksilber angewandt, so trat die permanente Veränderung wie früher ein. Auch bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm die Stromstärke fortwährend, wenn auch langsamer, als beim Quecksilber ab, und es scheint, dass die Wirkung des benutzten Kaliumamalgams nur dem Natriumgehalt desselben zuzuschreiben ist. Auf

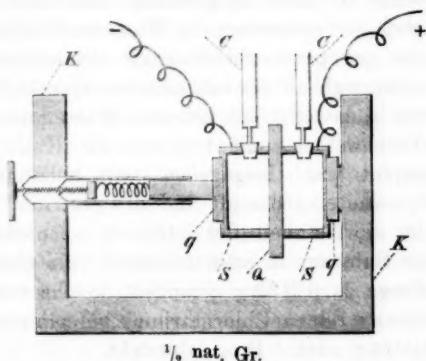
das Isolationsvermögen einer zur Axe parallelen Platte hat die Natur der Belegung selbstverständlich keinen Einfluss.

§ 4. Es wurde nun mit Natriumamalgam als Anode bei etwa 250° drei Tage lang ein Strom durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Platte hindurchgeschickt. Nach Ablauf dieser Zeit fanden sich 88 mg Silber im eingeschalteten Silbervoltameter vor, und es wurde jetzt untersucht, was für ein Stoff an der Kathode ausgeschieden war. Es konnte dort nur Natrium nachgewiesen werden, sodass hiernach durch electrolytische Leitung Natrium durch den Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe hindurchgewandert war.

Bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm der Strom in 40 Stunden auf den hundertsten Theil seines Anfangswerthes ab; es waren nur 2 mg Silber ausgeschieden, Kalium konnte an der Kathodenseite auch spectral-analytisch nicht nachgewiesen werden.

§ 5. Um die Menge des den Quarz in der Richtung der Hauptaxe durchwandernden Natriums zu bestimmen, gaben wir dem Apparat eine andere Form.

Die senkrecht zur Hauptaxe geschnittene verticale Quarzplatte *Q* wurde in einer stählernen Klemmschraube *K* zwischen zwei cylindrische Stahlgefäße *S* festgeklemmt, welche mit Paraffin gefüllte Cuvetten *C, C* trugen; das Paraffin hinderte die Verdampfung des Quecksilbers und hielt den Luftzutritt ab. Die Zuleitungsdrähte für den Strom waren an die Stahlgefäße angelöthet. Um die letzteren von der Klemme *K* völlig zu isoliren, schalteten wir zwei parallel



zur Axe geschnittene, 5 mm dicke Quarzplatten q, q ein; dieselben isolirten in der Hitze (250°) so gut, dass der Apparat eine electrostatische Ladung, welche den Blättern eines unempfindlichen Goldblattelektroskops eine Divergenz von 100° ertheilte, ausgezeichnet gut hielt. Das der Anodenseite anliegende Stahlgefäss wurde mit $\frac{1}{3}$ procentigem Natriumamalgam, das andere mit reinem Quecksilber gefüllt und der Apparat in einem Luftbade auf der gewünschten Temperatur (etwa 230°) gehalten. Den Strom lieferte ein 400—1000 gliedriger Accumulator, in dessen Kreis ein electrolytischer Leitungswiderstand von etwa 1 Million S.-E. aufgenommen war. Die auf den Quarz wirkende electromotorische Kraft betrug dabei einige Hundert Volts per Millimeter. In den Stromkreis waren zwei Silbervoltmeter, das eine vor, das andere hinter dem Quarze, eingeschaltet; um ein Ueberwachsen des Silbers von der Kathode zur Anode zu verhüten, erwies es sich bei der langen Dauer der Versuche als nothwendig, die Anode aus Silber in ein besonderes Glasgefäss zu stellen, und dieses durch ein Heberrohr mit dem als Kathode dienenden Platintiegel zu verbinden, die beiden Silbervoltmeter differirten in der Regel um nicht mehr, als 1 dm. Um die durch den Apparat hindurchgegangene Electricitätsmenge in jedem Augenblicke beurtheilen zu können, schalteten wir ausserdem ein Wasserstoffvoltmeter ein. Nachdem eine genügende Silbermenge abgeschieden war, wurde der Natriumgehalt des kathodischen Quecksilbers bestimmt. Dazu wurde dasselbe mit heissem Wasser ausgezogen, diesem das Waschwasser, mit welchem die Kathodenseite der Platte gespült war, beigegeben, mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne eingedampft und das Natrium als NaCl bestimmt. Um die Reinheit des letzteren zu prüfen, wurden 0,1774 g der Substanz in schwefelsaures Salz übergeführt und dessen Menge zu 0,2130 g gefunden, welche von der unter Voraussetzung reinen Chlornatriums berechneten (0,2153 g) nur um 0,0023 g oder 1 Proc. abweicht.

§ 6. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger derartiger Versuche.

Nr. d. Vers.	Dauer d. Vers. in Stund.	Dicke d. Platte in mm	Gewicht d. Platte	Gewichts- abnahme d. Platte durch d. Vers.	Ag in g	Na gefun- den	Na berech- net	Dif- ferenz	Dif. in Proc.
			g	g	g	g		g	
1	64	2,00	4,7497	0,0023	0,0777	0,0174	0,0166	+0,0008	+4,6
2	48	1,90	4,9705	0,0009	0,0807	0,0177	0,0172	+0,0005	+2,8
3	65	1,55	3,6448	0,0012	0,1108	0,0257	0,0235	+0,0022	+3,5
4	85	1,50	2,8198	0,0003	0,0856	0,0172	0,0183	-0,0011	-6,4
5	229	1,52	4,0542	0,0008	0,2375	0,0517	0,0307	+0,0010	+1,9

Die Gewichtsabnahme des Quarzes ist sehr klein, ohne Beziehung zur abgeschiedenen Silbermenge, und rührt wohl davon her, dass das Natriumamalgam nicht frei von NaOH in den Apparat gebracht wurde. In der That erleidet der Quarz eine sehr bedeutende Gewichtsabnahme, wenn er unter Luftzutritt in der Hitze der Wirkung des Natriumamalgams ausgesetzt wird. Man kann daher behaupten, dass der electrolytische Vorgang das Gewicht des Quarzes ungeändert lässt. Weiter ist das in dem kathodischen Quecksilber gefundene Natrium äquivalent dem abgeschiedenen Silber. Die gefundenen Abweichungen vom Aequivalentverhältniss entsprechen in den Versuchen Nr. 1 bis 4 zwar nur 0,0,5 bis 0,0022 g, diese machen aber hier bis zu 8 Proc. des berechneten Werthes aus. Wir haben daher zu grösserer Sicherheit noch den Versuch Nr. 5 angeschlossen, in welchem zehn Tage hindurch eine Quarzplatte der Electrolyse unterworfen, und so eine grössere Natriummengue erhalten wurde. Die gefundene Abweichung vom Aequivalentverhältniss entspricht 0,0010 g, d. i. hier nur 2 Proc. des berechneten Werthes, und es ist damit die oben ausgesprochene Behauptung bewiesen.

§ 7. Dass Natrium auf electrolytischem Wege den Quarz in der Richtung der Hauptaxe durchdringt, erscheint auf den ersten Blick sehr auffällig, und man könnte geneigt sein, eine Beförderung des Natriums durch Sprünge im Quarz anzunehmen. In der That bilden sich zuweilen sichtbare Sprünge theils durch unvorsichtiges Erwärmen, theils durch electricische Durchschlagung bei Anwendung zu hoher Potentialdifferenzen. Durch die Sprünge hindurch kann entweder,

indem Quecksilber in dieselben eindringt, metallische Leitung stattfinden; dies erkennt man sofort daran, dass das Electroskop keinen Potentialunterschied zu beiden Seiten des Quarzes anzeigt. Oder es kann durch das Gas in den Sprüngen leuchtende Entladung hindurchgehen, was man sieht und an dem Geräusch im eingeschalteten Telephon hört. Keines von beiden fand bei den oben verzeichneten Versuchen statt. Obgleich nun durch den Nachweis des Aequivalentverhältnisses zwischen den gleichzeitig ausgeschiedenen Natrium- und Silbermengen eine andere, als die electrolytische Leitung ausgeschlossen zu sein scheint, so hielten wir es doch nicht für überflüssig, über die Wirkung eines Sprunges ein besonderes Experiment zu machen. Dazu wurde eine Platte benutzt, welche behufs Anstellung eines Aequivalentversuchs an einem Abend in den Stromkreis eingeschaltet worden war. Am anderen Morgen ergab sich, dass der Quarz gesprungen war, und metallische Leitung durch ihn hindurch stattfand; es waren 4 ccm Wasserstoff entwickelt. Der Strom blieb nun weitere 24 Stunden geschlossen, nach Ablauf deren 12 ccm Wasserstoff im Voltameter vorhanden waren. Das Silbervoltameter ergab 0,1063 g Ag, denen 0,0227 g Na äquivalent sind. Es fanden sich aber nur 0,0047 g Na in dem kathodischen Quecksilber, also nur ungefähr $\frac{1}{5}$ des Aequivalentwerthes.

Ein weiterer Controlversuch wurde in folgender Weise gemacht. Die Platte, mit welcher der Versuch Nr. 2 angestellt worden war, wurde aufs neue in den Apparat eingesetzt und zunächst der Strom in der Richtung vom Natriumamalgam zum Quecksilber durch die Platte geleitet. Die Stromstärke betrug in willkürlichen Einheiten 195 (Temp. 235°). Nun wurde der Strom umgekehrt, sodass er vom Quecksilber zum Natriumamalgam floss. Nach 4' hatte die Stromstärke von 195 auf 16 abgenommen. Würde die Leitung durch Sprünge vermittelt, so wäre dieses Resultat unverständlich, während es sich bei electrolytischer Leitung sofort ergibt (s. § 14).

§ 8. Dass der Quarz in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe sich wie ein Electrolyt verhält, geht

endlich daraus hervor, dass die Combination Hg|Quarz senkrecht zur Axe|Na-Amalgam, ehe jemals ein electrischer Strom hindurchgeschickt ist, ein galvanisches Element repräsentirt, dessen electromotorische Kraft wir in neun Fällen für verschiedene Quarzplatten am Electrometer gemessen und zu 1,3 bis 2 Volt gefunden haben (Temp. 225°). Schliesst man dieses Element in sich, so erhält man einen dauernden electrischen Strom, welcher vom Natriumamalgam durch den Quarz zum Quecksilber fliesst.

§ 9. Wir haben noch versucht, den electrischen Leitungswiderstand des Quarzes in der Richtung der Hauptaxe zu bestimmen. Dazu wurden beide Stahlgefässe mit demselben Natriumamalgam gefüllt, hinter den Quarz ein Widerstandssatz von 10000 S.-E. geschaltet und die Potentialdifferenzen an den Enden des Quarzes und des Widerstandssatzes durch Condensator und Galvanometer bestimmt. Der Widerstand einer Glasplatte, in dieser Weise untersucht, ergab sich unabhängig von der Potentialdifferenz ihrer Endflächen, wenn diese Differenz zwischen 46 und 400 Volts variirte. Beim Bergkrystall hingegen fand sich der Widerstand bei höheren Potentialdifferenzen stets, wenn auch in wechselndem Verhältniss kleiner, als bei niederen; dabei wuchs oder sank der Widerstand mit der Zeit, je nachdem man von grösseren zu kleineren oder von kleineren zu grösseren Potentialdifferenzen überging, und näherte sich jedesmal einem gewissen von der Potentialdifferenz abhängigen Werth. Dies fand auch statt, wenn die der Platte anhaftenden Luftblasen nach Möglichkeit dadurch entfernt wurden, dass man den heissen Apparat unter die Glocke der Luftpumpe brachte. Es scheint, dass einer anderen Stromstärke ein anderer Zustand des Materials entspricht, welcher jedesmal erreicht wird, wenn die betreffende Stromstärke eine gewisse Zeit gewirkt hat. Ein bestimmter Leitungswiderstand kann daher vorläufig dem Quarz nicht beigelegt werden. Dasselbe Verhalten zeigt nach früheren Versuchen auch eine auf Glas electrolytisch gebildete, natriumarme Schicht.¹⁾ Eine genauere Untersuchung

1) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 646. 1884.

dieser eigenthümlichen Erscheinung einer späteren Gelegenheit vorbehaltend, setzen wir einige der erhaltenen Resultate zur vorläufigen Orientirung hierher.

§ 10. Wir fanden den specifischen Leitungswiderstand bezüglich des Quecksilbers von 0° für verschiedene Schweizer und Brasilianische, im natürlichen Zustande wasserhelle Quarze in der Richtung der Hauptaxe zwischen 2 und 7×10^{11} bei 224° und Potentialdifferenzen von 2 bis 300 Volts per Millimeter. Ob ein Krystall pyroelectricisch nach Kundt untersucht sich homogen erweist oder nicht, hat auf den Leitungswiderstand, wie es scheint, keinen Einfluss. Wurde ein starker Strom sehr lange durch den Quarz geleitet, so nahm der Widerstand in der Regel etwas ab.

Zur Vergleichung sei bemerkt, dass der specifische Widerstand der oben erwähnten Glasplatte sich zu $1,7 \times 10^{11}$ bei 224° ergab, und dass Beetz¹⁾ diese Grösse für Spiegelglas mit 9,5 Proc. Natrongehalt bei 223° zu $3,6 \times 10^{11}$, für bouteillengrünes Glas mit 8,7 Proc. Natron bei $222,5^{\circ}$ zu $1,04 \times 10^{11}$ fand. Der Widerstand des Quarzes in der Richtung seiner Axe ist also von diesen Werthen nicht sehr verschieden.²⁾

Ein sehr dunkler Rauchquarz, unter ähnlichen Bedingungen wie die anderen Quarze untersucht, zeigte einen ungleich höheren Widerstand, als jene, nämlich 1200×10^{11} . Eine Platte aus diesem Rauchquarz wurde 24 Stunden lang einer Temperatur von 300° ausgesetzt und dadurch vollständig entfärbt. Auf's neue untersucht, zeigte die Platte zuerst denselben hohen Widerstand wie zuvor, allein derselbe nahm ziemlich schnell unter der Wirkung des Stromes ab und war in 38 Stunden auf 80×10^{11} gesunken.

§ 11. Als Resultat dieser Untersuchung können wir hiernach hinstellen:

1) Beetz, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 28. 1874.

2) Achat, frisch untersucht, zeigte bei 224° einen specifischen Widerstand $0,01 \times 10^{11}$, durch Erhitzen entwässerter Achat (sog. Chalcodon) 5×10^{11} .

1. dass der Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe bei höherer Temperatur electrolytisch leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser; und dass bei der Electrolyse einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, Natrium nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt;

2. dass der Bergkrystall gegenüber electromotorischen Kräften, welche in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe wirken, sich auch bei höherer Temperatur als ausgezeichnete Isolator verhält.

§ 12. Das erste Resultat erfordert mit Nothwendigkeit die Annahme, dass der Bergkrystall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall enthält. Wir wollen der Einfachheit halber die Vorstellung festhalten, dass jenes Metall Natrium ist, eine Vorstellung, die, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, jedenfalls nach kurzer Dauer eines mässigen Stromes zutrifft. Wahrscheinlich ist Natrium als Na_2SiO_3 und dieses im Bergkrystall ähnlich verbreitet wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Es wird dann die electrolytische Leitung im Bergkrystall in der Richtung seiner Hauptaxe ebenso vor sich gehen, wie die electrolytische Leitung im festen Glase, bei welcher SiO_3 stehen zu bleiben und Na_2 in der Richtung des positiven Stromes zu wandern scheint.¹⁾ Dabei scheint es nach § 4 unmöglich zu sein, dem Natrium im Bergkrystall Kalium zu substituieren.

§ 13. Um ein Urtheil über den möglichen Na_2SiO_3 -Gehalt des Bergkrystalles zu gewinnen, hatte Hr. Prof. Baumann die Güte, 2,794 g Substanz von dem Krystall, der die Platten zu den Versuchen Nr. 1 bis 4 des § 6 geliefert hatte, in chemisch reiner, mit etwas Schwefelsäure versetzter Flusssäure zu lösen. Es ergaben sich 0,004 g Rückstand, wovon 0,0014 g in Wasser lösliches, schwefelsaures Salz waren. Hiernach enthält der benutzte Bergkrystall höchstens $\frac{1}{2300}$ seines Gewichtes Na_2SiO_3 , würde also einer sehr verdünnten Lösung entsprechen. Dass dabei der Krystall nicht schlechter

1) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 644. 1884.

leitet, als Gläser, welche 9 Proc. Natron enthalten (§ 10), scheint sehr auffällig und der näheren Untersuchung werth.

§ 14. Die Auffassung des Quarzes als einer sehr verdünnten Lösung von Na_2SiO_3 erklärt nicht nur das Hindurchwandern des Natriums durch den Krystall, sondern ausserdem die Thatsachen, welche wir in unserer ersten Mittheilung beschrieben haben. Denn bildet bei einer senkrecht zur Axe geschnittenen Platte reines Quecksilber, Gold oder Graphit die Anode, so wird Natrium in der Richtung des positiven Stromes aus dem Quarz ausgetrieben, ohne dass es durch neues ersetzt wird. Es entsteht so an der Anodenseite eine natriumarme Schicht, je länger der Strom wirkt, desto dicker wird diese Schicht und desto schlechter die Leitung durch sie. Wegen des geringen Natriumgehaltes des nicht schlechter als Glas leitenden Bergkrystalles bildet sich dabei jene Schicht viel schneller, als beim Glase, und erreicht in mässiger Zeit eine viel bedeutendere Dicke, was mit den Versuchen übereinstimmt. Weiter wird jene Schicht wie das Dielectricum eines Condensators wirken, dessen eine Belegung durch die unveränderte Quarzmasse an der Kathode, dessen andere Belegung durch die metallische Anode gegeben ist. So erklärt sich die besondere Polarisation, welche wir beobachtet haben; je dicker die schlecht leitende Schicht wird, desto mehr sinkt die Capacität jenes Condensators, ganz wie es aus den a. a. O. beschrieben und anderen Versuchen hervorgeht.

Einige Schwierigkeit scheint dem Verständniss die Thatsache zu bieten, dass bei Umkehr des Stromes im permanent veränderten Quarz die permanente Veränderung ganz oder zum Theil rückgängig wird. Auch wenn bei Umkehr des Stromes Natriumamalgam die Anode bildet, ist nicht ersichtlich, wie durch Electrolyse der Natriumgehalt des Quarzes gesteigert werden kann; es müsste denn das Natrium ein anderes, schlechter leitendes Metall ersetzen.

§ 15. Die electrolytische Leitung des Bergkrystalles in der Richtung seiner krystallographischen Hauptaxe gewinnt ein bedeutend erhöhtes Interesse, wenn man das Verhalten in Richtungen senkrecht zur Hauptaxe hinzunimmt.

Man kennt jetzt in dem erhitzten Bergkrystall einen Körper, welcher in einer Richtung ein verhältnissmässig guter electrolytischer Leiter, in Richtungen senkrecht zu jener ein ausgezeichnete Isolator ist.

Weiter hat Clausius¹⁾ aus der Thatsache, dass die kleinste electromotorische Kraft einen ihr proportionalen Strom in einem Electrolyten hervorbringt, geschlossen, dass im Electrolyten, auch wenn keine electromotorische Kraft wirkt, eine Wanderung der Ionen oder ein Austausch der positiven und negativen Bestandtheile von Molecül zu Molecül stattfindet, und dass die electromotorische Kraft nur dieser Wanderung eine bestimmte Richtung ertheilt. Nach § 8 scheint es unbedenklich, diese Betrachtung auf den Bergkrystall anzuwenden. Man kommt so zu dem für die Theorie der Krystallstructur beachtenswerthen Schluss, dass in dem von keinem Strom durchflossenen Bergkrystall ein Austausch der electrolytischen Bestandtheile von Molecül zu Molecül nur in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe stattfindet, nicht — oder nur in verschwindendem Maasse — in Richtungen senkrecht zu ihr.

§ 16. Als bekannte Thatsache wird angegeben²⁾, dass beim Quarz eine zur Axe senkrechte Fläche stärker durch Flusssäure angegriffen wird, als eine zur Axe parallele. Um uns durch eigene Versuche über dieses Verhalten zu belehren, liessen wir parallelepipedische, nahe würfelförmige Stücke aus Bergkrystall so schneiden, dass zwei gegenüberliegende Flächen senkrecht zur Hauptaxe waren. Die polirten Stücke wurden in Flusssäure so eingelegt, dass zwei zur Hauptaxe senkrechte Flächen und zwei ihr parallele vertical standen, und wir massen nun von Zeit zu Zeit die Dicke in der Richtung der Axe und in der horizontalen Richtung senkrecht zur Axe. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche für zwei aus verschiedenen Krystallen stammende Stücke.

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857. S. auch Cl. Maxwell, Treatise on electr. and magn. 1. p. 309. 1873.

2) Fürst Salm Horstmar, Pogg. Ann. 120. p. 334. 1863.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXV.

I.

Verflossene Zeit in Stund.	Dicke z. Hauptaxe	Abnahme	Dicke ⊥ z. Hauptaxe	Abnahme
	mm		mm	
0	12,49	—	12,53	—
2	12,45	0,04	12,53	0
16	12,25	0,24	12,53	0
42	11,91	0,58	12,53	0
66	11,65	0,84	12,52	0,01
90	11,40	1,09	12,52	0,01

II.

0	8,42	—	8,49	—
24	8,24	0,18	8,49	0
90	7,45	0,95	8,42	0,07

Der kleine Dickenverlust für die zur Axe senkrechten Richtungen scheint daher zu rühren, dass die Flusssäure in der Richtung der Axe eingefressen und abgeblättert hatte; die Politur war nämlich auf den der Axe parallelen Flächen nach 90stündigem Verweilen in der Flusssäure noch stellenweise erhalten; es ist daher möglicherweise der Angriff der Flusssäure, welcher senkrecht zur Hauptaxe stattfindet, verschwindend klein gegen den parallel zu ihr erfolgenden.

Diese Thatsachen scheinen mit den über die electrolytische Leitung gefundenen zusammenzuhängen. Man kann sich einen solchen Zusammenhang denken, wenn man annimmt, dass ein Reagens auf einen Körper in einer Richtung chemisch nicht einwirken kann, wenn nicht schon vor Wirkung des Reagens ein Austausch der chemisch wirkungsfähigen Bestandtheile der Körpermoleküle in jener Richtung stattfand.

Dass, wie angegeben wird¹⁾, Platten senkrecht zur Hauptaxe sich leichter, als ihr parallele aus dem Bergkrystall schneiden lassen, scheint jedenfalls eine Erwähnung in diesem Zusammenhange zu verdienen.

§ 17. Wenn der Bergkrystall in der Richtung der Hauptaxe leitet, nicht aber in Richtungen senkrecht zu ihr, und wenn weiter die Leitung nicht durch die SiO_2 , sondern die im Krystall enthaltenen Na_2SiO_3 -Moleküle vermittelt wird, so folgt hieraus, dass das im Krystall enthaltene Na_2SiO_3

1) Fürst Salm Horstmar, l. c.

an der Krystallstructur theilnimmt. Die Möglichkeit dieses Verhaltens, für das uns eine Analogie nicht bekannt ist¹⁾, haben wir in unserer ersten Mittheilung übersehen; dass der Quarz nur in der Richtung seiner Hauptaxe Leitung zeigt, schien uns zu beweisen, dass eine fremde Beimengung die Leitung nicht verursache. Wir sind dadurch in eine fehlerhafte Deutung der Thatsachen verfallen, und die von uns angeführten Analogien (§ 16 der ersten Mittheilung) treffen nicht zu.

Eine Verallgemeinerung der in diesem Aufsatz enthaltenen Schlüsse wird erst möglich sein, wenn noch andere Körper, die sich ähnlich wie der Bergkrystall verhalten, aufgefunden sind.

Freiburg i. Br., im April 1888.

VI. Ueber scheinbar feste Electrolyte; von B. v. Tietzen-Hennig.

Mischt man Gyps oder Gelatine mit Salzlösungen und lässt das Gemenge erstarren, so erhält man electrolytische Leiter der Electricität, welche in den von W. v. Beetz²⁾ und anderen construirten Trockenelementen praktisch verwerthet sind, und in welchen der electrolytische Process jedenfalls ganz ähnlich wie bei einer wässerigen Lösung desselben Salzes verläuft.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob man es hier mit festen Electrolyten zu thun hätte.

Es bietet sich indessen von vornherein auch eine andere Auffassung der Sache als möglich dar: die angewandte Salzlösung könnte in tropfbarflüssigem Zustande oder als solche in diesen Präparaten enthalten sein.

Für die Richtigkeit der letzteren Auffassung sprechen

1) Anmerk. b. d. Corr. Gleichwohl kann, wie uns kürzlich mitgeteilt wurde, eine Analogie in der von de Sénarmont entdeckten Thatsache gefunden werden, dass gewisse Krystalle durch Beimengung gewisser Farbstoffe dichroitisch werden.

2) W. v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402. 1884. Paul Guérin, Cosmos N. S. 1. p. 470. 1885.

folgende, aus der nachstehenden Untersuchung sich ergebende Resultate:

1) Man kann die angewandte Salzlösung aus den Präparaten herauspressen.

2) Der Temperaturcoefficient des electrolytischen Widerstandes solcher Präparate ist im allgemeinen gleich dem Temperaturcoefficienten der Salzlösung, welche zur Herstellung derselben angewandt wurde.

3) Stellt man eine Reihe von Präparaten aus Salzlösungen mit wachsender Concentration her, sodass der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von der Salzlösung erfüllt ist, für die verschiedenen Präparate ungefähr derselbe ist, so findet man ein Maximum des electrolytischen Leitungsvermögens, das derjenigen Concentration zu entsprechen scheint, für welche auch die Salzlösung ein Maximum des electrolytischen Leitungsvermögens zeigt.

Auf Grund dieser Thatsachen betrachten wir diese Präparate als heterogene¹⁾ Körper, welche leitende und nichtleitende Substanz nebeneinander enthalten, und nennen sie scheinbar feste Electrolyte.

Was nun die innere Constitution dieser scheinbar festen Electrolyte betrifft, so kann man sich vorstellen, dass die nichtleitende Substanz in Form kleiner Körperchen in der leitenden Masse enthalten ist. Hat die nichtleitende Masse Kugelgestalt, und ist der Abstand der Kugeln gross gegen ihren Halbmesser, also das Volumen der leitenden Substanz λ dividirt durch das Gesamtvolumen $\lambda + \iota$ (wo ι das Volumen der nichtleitenden Substanz bedeutet) $\lambda/(\lambda + \iota) = v$ von Eins nicht zu sehr verschieden, so ist nach Maxwell²⁾ das spezifische Leitungsvermögen κ des Präparates:

$$(1) \quad \kappa = \kappa' \frac{2v}{3-v},$$

wo κ' das Leitungsvermögen der leitenden Masse, also der angewandten Salzlösung bedeutet.

1) Vgl. F. Kohlrausch, Vortrag gehalten in d. Sitzung d. electrotechn. Vereins. Berlin, 29. März 1897.

2) Maxwell, Electricität und Magnetismus. 1. p. 314 u. 456. Uebers. von Weinstein.

Ist v von Eins erheblich verschieden, so erhält man nach Maxwell eine complicirtere Formel, und es hängt das Verhältniss κ/κ' von der Anordnung der Kugeln ab.

Formel (1) gibt für κ einen grösseren Werth, als die Beobachtung, wobei die Differenzen 5 bis 30 Proc. betragen, und zwar sind dieselben um so grösser, je mehr v von der Einheit abweicht. Möglicherweise rühren die Differenzen daher, dass das Volumen der nichtleitenden Substanz in den Präparaten zu gross ist. In der That, wenn man Sand mit Salzlösung durchtränkt, so erhält man einen Körper, welcher jedenfalls als leitende Substanz mit eingebetteten, nichtleitenden Körperchen zu betrachten ist; auch in diesem Falle ergab sich eine Abweichung des nach Formel (1) berechneten κ von der Beobachtung in demselben Sinne, wie bei den Gypspräparaten, und zwar eine grössere von 30 bis 40 Proc.; dementsprechend war auch das v des Sandpräparates erheblich mehr als bei den anderen Präparaten von Eins verschieden. Möglicherweise würde man daher, wenn man die beschränkenden Voraussetzungen der Formel (1) fallen lässt, zu einem die Beobachtungen genügend darstellenden Ausdrucke gelangen.

Die Theorie der Diffusion der Salzlösung in solchen Präparaten liegt der Theorie der electrolytischen Leitung sehr nahe, wie aus der folgenden Betrachtung hervorgeht.

Die electriche Potentialfunction V genügt im Inneren der leitenden Masse der Differentialgleichung $\Delta V = 0$, an der Oberfläche der nichtleitenden Substanz der Bedingung $\partial V / \partial n = 0$, wo n die Normale zur Oberfläche ist. Dieselben Gleichungen gelten für den Fall des stationären Diffusionsstromes, wenn man unter V die Concentration (Salzmenge in der Volumeneinheit) versteht.

Für den Fall des stationären Diffusionsstromes ist daher die Concentration V dieselbe Function der Coordinaten, wie für den Fall des stationären electricischen Stromes die Potentialfunction V bei gleichen Grenzbedingungen für V . Wenn nun die Anzahl der nichtleitenden Körperchen in dem Raumelement sehr gross ist, so können V und seine Derivirten als stetige Functionen der Coordinaten betrachtet werden.

Ist ferner bezüglich der Anordnung der nichtleitenden Körperchen keine Richtung im Raume bevorzugt, so ist, wenn das relative Volumen der nichtleitenden Substanz nicht zu gross ist, der Electricitätsfluss pro Flächeneinheit in der Richtung x :

$$(2) \quad -\kappa \frac{\partial V}{\partial x} = -\kappa' f(v) \frac{\partial V}{\partial x},$$

worin κ das specifische Leitungsvermögen des Präparates, κ' das der leitenden Substanz und $f(v)$ eine Function der Zahl v bedeutet.

Im Falle der Diffusion ist nun nach dem Obigen die Salzmenge, welche in der Richtung x durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit hindurchgeht $= -\kappa' f(v) \cdot \partial V / \partial x$, also der Zuwachs der Salzmenge im Volumelement $dx \cdot dy \cdot dz = d\tau$, welcher in dem Zeitelement dt eintritt: $\kappa' f(v) \Delta V dt d\tau$.

Andererseits ist die Salzmenge in dem Volumelement $d\tau V \cdot d\tau \cdot v$; daraus ergibt sich die Gleichung:

$$(3) \quad \frac{\partial V \cdot v}{\partial t} = \kappa' f(v) \Delta V \quad \text{oder} \quad \frac{\partial V}{\partial t} = \kappa' \frac{f(v)}{v} \Delta V = \kappa \cdot \Delta V,$$

worin $\kappa = \kappa' \cdot f(v) / v$.

Dieselbe Gl. (3) gilt für die Diffusion von homogenen Salzlösungen, wenn man unter κ die Diffusionsconstante versteht. Daraus folgt, dass die Diffusionsconstante κ des Präparates, berechnet aus Versuchen über die Schnelligkeit, mit welcher sich die Concentrationsdifferenzen ausgleichen, mit der Diffusionsconstante κ' der leitenden Substanz durch die Gleichung:

$$(4) \quad \kappa = \kappa' \frac{f(v)}{v}$$

zusammenhängt.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in meiner Dissertation, Freiburg 1888; im Folgenden führe ich einige numerische Belege für die ausgesprochenen Resultate an.

Da die Leitungsflüssigkeit in den Präparaten stets Zinksulfatlösung war, und als Electroden amalgamirte Zinkscheiben dienten, so war die Polarisirung gering und die Widerstandsmessung leicht. Die Bestimmungen geschahen nach der Fuchs-Lippmann'schen Methode mittelst des Capillarele-

trometers in der Anordnung von Bouty.¹⁾ Die Präparate waren in Glasröhren eingeschlossen, Wasserverlust durch Paraffinpflöpfen verhütet; unter diesen Umständen hielten sich die Widerstände, welche 20 bis 30 Tage lang beobachtet wurden, constant.

Dass der Temperaturcoefficient des Widerstandes mit dem der angewandten Salzlösung nahe übereinstimmt, hat für Gyps schon v. Beetz²⁾, für Gelatine Arrhenius³⁾ nachgewiesen, und ich habe dies bestätigt gefunden.⁴⁾

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse für Gypspräparate.

Es bedeutet Z , G , W die Mengen in der Volumeneinheit von bez. Zinkvitriol (wasserfrei), Gyps und Wasser, p den Procentgehalt und s das specifische Gewicht der angewandten Lösung, v das Volumen derselben in der Volumeneinheit (s. o.), wobei jedoch in Abrechnung kommt das Wasser, welches der Gyps als Krystallwasser aufnimmt — es wurde angenommen, was zweifelhaft erscheinen kann, dass 136 Theile Gyps 36 Theile Wasser und die entsprechende Salzmenge binden, d. h. diejenige Menge, welche diesen 36 Theilen Wasser in der jeweils angewandten Salzlösung entsprechen; — ferner bedeutet $\kappa/10^7$ das specifische Leitungsvermögen des Präparats bezogen auf Quecksilber und berechnet aus den auf 18° reducirten, nach obiger Methode gemessenen Widerständen; κ_1 ist das κ vermindert um das specifische Leitungsvermögen des Gypses, wenn er mit destillirtem Wasser angerührt ist; dasselbe beträgt 0,8 bei 18° in den Einheiten von κ ; κ' ist das in denselben Einheiten gegebene specifische Leitungsvermögen der angewandten Lösung nach F. Kohlrausch; endlich bedeutet κ_1 ber. das nach der Maxwell'schen Theorie berechnete Leitungsvermögen des Präparats; dieses wird verglichen mit dem Leitungsvermögen der leitenden Substanz κ_1 ; die Differenz beider Werthe ist in der Columne in Procenten von κ_1 ber. unter Δ angegeben.

1) Bouty, Compt. rend. 98. p. 140, 362. 1884.

2) v. Beetz, Wied. Ann. 26. p. 20. 1885.

3) Arrhenius, Rep. of the Brit. Assoc. 1886. p. 347.

4) v. Tietzen-Hennig, Dissert. Freiburg 1888. p. 14.

Gypsversuche.

Nr.	Z	G	w	p	s	v	z	z ₁	z'	z ₁ /z'	z ₁ ber.	Δ
I	0,021	0,577	0,738	2,81	1,030	0,585	5	4,2	10,1	0,42	5,04	20
II	0,044	0,570	0,769	5,49	1,058	0,617	8,5	7,65	19,2	0,40	10,0	23
III	0,098	0,565	0,782	11,1	1,121	0,638	14,3	13,5	32,0	0,42	17,3	22
IV	0,114	0,536	0,758	13,1	1,145	0,617	16,3	15,5	35,6	0,44	18,5	16
V	0,155	0,518	0,774	17,6	1,203	0,637	18,2	17,4	41,1	0,42	22,2	22
VI	0,292	0,457	0,778	27,3	1,342	0,675	22,6	21,8	42,6	0,51	25,1	13
VII	0,368	0,448	0,794	31,7	1,408	0,713	20,5	19,7	38,3	0,51	23,9	16
VIII	0,411	0,455	0,831	33,1	1,429	0,757	18,8	18,0	35,7	0,504	24,2	25
IX	0,090	0,678	0,814	9,95	1,107	0,635	11,4	10,6	30,0	0,35	16,2	35
X	0,090	0,588	0,906	11,0	1,120	0,738	12,0	11,2	32,0	0,35	20,8	46
XI	0,096	0,482	0,867	10,0	1,108	0,741	14,5	13,7	30,1	0,46	19,5	30
XII	0,129	0,704	0,767	14,4	1,161	0,583	14,7	13,9	37,9	0,37	18,3	33
XIII	0,121	0,560	0,812	12,9	1,143	0,670	16,4	15,6	35,2	0,44	20,4	24
XIV	0,113	0,397	0,865	11,5	1,126	0,760	17,5	16,7	32,7	0,51	22,2	25

Man sieht, dass der berechnete Werth erheblich von dem beobachteten abweicht. Ebenso ist ersichtlich, dass ein Maximum für z zwischen V und VI eintritt. Um die Concentration, welcher dieses Maximum entspricht, genauer zu untersuchen, wurden vier gleiche Röhren mit einem Brei von 75 g Zinkvitriollösung und 50 g Gyps gefüllt, und zwar hatte die Zinkvitriollösung einen Gehalt bei 1. von 16,5, bei 2. von 20, bei 3. von 23,5, bei 4. von 27 Proc. Die Widerstände betrugen der Reihe nach 320, 292,1, 313, 346,4; es liegt also das Minimum des Widerstandes und dementsprechend das Maximum des specifischen Leitungsvermögens hier zwischen 1 und 3 (20 Proc.), und zwar eher nach 3, als nach 1 zu, während für die Lösungen 3 selbst das Maximum hat. Die Ursache dieser Abweichung kann in der Bindung von Wasser durch den Gyps gefunden werden.

Im übrigen ergibt sich das specifische Leitungsvermögen des Präparats von dem Salzgehalt bedeutend, von dem Gypsgehalt nur wenig abhängig.

Die Daten für die Gelatinepräparate enthält die folgende Tabelle. Es waren hier dieselben Gesichtspunkte massgebend, wie oben bei den Gypspräparaten; es mussten sich jedoch die Versuche auf Präparate mit geringerem Salz-

gehalt beschränken, da concentrirtere Salzlösungen nicht mehr genügend Gelatine annahmen.

Infolge dessen konnte hier auch nicht die bei den Gypspräparaten beobachtete Erscheinung des Maximums constatirt werden.

Gelatineversuche.

Nr.	G	Z	w	p	s	v	κ	κ_1	κ'	κ_1/κ'	κ_1 ber.	Δ
1	0,045	0,053	0,890	5,6	1,059	0,89	16,0	15,15	19,4	0,78	16,4	7
2	0,041	0,107	0,855	11,1	1,121	0,86	25,1	24,25	32,0	0,76	25,6	5
3	0,037	0,166	0,816	18,8	1,213	0,73	31,4	30,55	41,6	0,74	26,8	14
4	0,129	0,083	0,788	9,35	1,100	0,79	17,0	16,15	28,6	0,56	20,4	20
5	0,102	0,085	0,813	9,46	1,101	0,82	19,4	18,55	28,7	0,65	21,6	14
6	0,074	0,088	0,838	9,50	1,102	0,84	19,3	18,45	28,8	0,64	22,5	18
7	0,041	0,107	0,855	11,1	1,121	0,86	25,1	24,25	32,0	0,76	25,6	5
8	0,018	0,093	0,889	9,47	1,102	0,89	24,1	23,25	28,7	0,81	24,2	4
9	0,155	0,128	0,888	12,6	1,139	0,88	22,9	22,1	34,7	0,64	28,8	23
10	0,097	0,124	0,909	12,0	1,132	0,91	24,3	23,4	33,6	0,69	29,2	20
11	0,051	0,128	0,991	11,4	1,125	0,996	27,4	26,6	32,5	0,82	32,5	18

Die einzelnen Columnen haben dieselbe Bedeutung, wie bei Tabelle II; κ_1 ist erhalten, indem von κ das Leitungsvermögen eines bloß aus Wasser mit Gelatine bestehenden Präparates bei 18° 0,85 abgezogen wurde.

Die Differenzen von κ_1 und κ_1 ber. sind hier nicht mehr so gross, wie bei den Gypspräparaten; hiermit trifft der Theorie entsprechend zusammen, dass die Werthe für v auch weniger von 1 verschieden sind.

Auffallend ist bei Nr. 3 die negative Differenz, es muss dies wohl ein Beobachtungsfehler sein.

Endlich wurde Flusssand mit Salzlösung getränkt, und zwar so, dass zuerst Lösung und dann Sand und so weiter abwechselnd in das Rohr gethan wurde; es sollte dadurch vermieden werden, dass der Sand bei dem umgekehrten Verfahren einen Theil des Salzes in den obersten Schichten zurückhält. — Dieser Sand besitzt, mit destillirtem Wasser angerührt, ein neunmal so schlechtes Leitungsvermögen, wie ein Gyps-Wasserbrei.

Die Daten enthält die folgende Tabelle.

Sandversuche.

Sand	ZnSO ₄	Wasser	Sand	v	κ	κ'	κ/κ'	κ ber.	A
82	2,5	22,5	2,6	0,43	7,1	30,1	0,24	10,01	30
115	3,7	33,3	2,6	0,44	6,1	30,1	0,20	10,2	40

In der vierten Columnne steht das spezifische Gewicht des Sandes, die Zahlen der anderen bedeuten dasselbe wie in Tabelle II und III, nur sind die Zahlen in Columnne 1, 2 und 3 nicht auf die Volumeneinheit bezogen.

Die Differenzen von κ und κ ber. sind hier wieder sehr gross; doch sind auch dementsprechend die Werthe v erheblich von 1 verschieden.

Wir haben also im Vorstehenden drei schlecht leitende Substanzen, Gelatine, Gyps, Sand, welche, mit Zinkvitriollösung gemischt, Präparate geben, deren Leitungsvermögen verglichen mit den nach der Maxwell'schen Theorie berechneten eine um so grössere Differenz ergeben (von Gelatine zu Sand aufsteigend), je mehr die Grösse v von der Einheit verschieden ist.

Die angeführten Diffusionserscheinungen wurden in folgender Weise untersucht:

Es wurde eine Reihe von Röhren, welche ungefähr 2 cm im Durchmesser und 10 cm Länge hatten, durch einen Kreisstrich in zwei Hälften zerlegt; die eine Hälfte A wurde mit einem bekannten Gemenge von Gyps, resp. Gelatine und Zinkvitriollösung, die andere B mit einem Gemenge von Gyps, resp. Gelatine und Wasser gefüllt.

Das Rohr wurde vor und nach der Füllung der Hälfte A gewogen, sodass sich aus den Gewichtstheilen des Gemenges der Salzgehalt in A berechnen liess.

Es wurden zwei Reihen solcher Röhren angefertigt, die eine mit Gyps, die andere mit Gelatinegemengen. Die Mischung der Gypsröhren war in A 100 g 10procentige Zinkvitriollösung mit 75 g Gyps, in B 90 g destillirtes Wasser mit 75 g Gyps; die Mischung der Gelatinereihe war in A 400 g destillirtes Wasser und 86,74 g käuflicher Zinkvitriol oder 486,74 g 10procentige Lösung mit 28 g Gelatine, in B 400 g Wasser mit 28 g Gelatine.

Nach bestimmter Zeit, in Zeiträumen von 6—7 Tagen, wurden je zwei oder drei aus beiden Reihen in der Mitte auseinander gesprengt, einzeln die Hälften auf ihren Salzgehalt untersucht und aus diesem nach der Diffusionstheorie in bekannter Weise die Diffusionsconstante berechnet. Dabei wurde auf Rath von Hrn. Prof. Dr. Baumann, dem ich hier an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche, das Zink als Zinksulfid auf titrimetrischem Wege mittelst einer unterschwefligsauren Natronlösung bestimmt.

Die Versuche erstreckten sich bei Gyps über 54, bei Gelatine über 56 Tage; es wurden 21 Bestimmungen der Diffusionsconstante für Gyps, 15 für Gelatine erhalten. Die Uebereinstimmung in den einzelnen Werthen ist eine sehr geringe, aber ein Gang in den Werthen, aus welchem eine mit der Zeit fortschreitende Aenderung der Diffusionsconstante hervorginge, ist nicht erkennbar. In der folgenden Tabelle sind nur die Mittelwerthe (α) aus allen für die Diffusionsconstante der beiden Präparate erhaltenen Werthen verzeichnet. Die Tabelle enthält weiter den Werth (α') der Diffusionsconstante für Zinksulfat, welcher nach Fr. Weber¹⁾ für die Versuchstemperatur (ungefähr 19°) = 0,24 gesetzt wurde; endlich den mittelst der Grössen v und $f(v) = 2v/(3-v)$ nach Gleichung (3) berechneten Werth (α ber.) der Diffusionsconstante des betreffenden Präparats.

	Mischung			α	α'	v	$\frac{f(v)}{v}$	α ber.	$\Delta\alpha$
	Gypsa Gelatine	wasserfreier Zinkvitriol	Wasser						
Gypspräparat	75	10	90	0,192	0,240	0,64	0,84	0,201	4,4
Gelatinepräparat	28	48,7	438	0,209		0,93	0,97	0,232	9,0

Phys. Inst. Freiburg i. Bad.

1) F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 1879.

VII. Die elastische Nachwirkung bei Silber, Glas, Kupfer, Gold und Platin, insbesondere die Abhängigkeit derselben von der Temperatur; von F. Rehküh.

(Hierzu Taf. IV Fig. 11 – 14.)

§ 1. Einleitung.

Die Thatsache der Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Temperatur wurde zuerst gefunden und näher untersucht von Hrn. F. Kohlrausch.¹⁾ In seiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung“, findet sich ein Kapitel: Temperatur und elastische Nachwirkung. Die Untersuchungen wurden vorgenommen an einem Silberdraht. Die dabei constatirte Proportionalität zwischen elastischer Nachwirkung und Temperatur konnte nur als eine näherungsweise angenommen werden, da, wenn sie vollkommen gewesen wäre, die elastische Nachwirkung bei $-21,5^{\circ}$ überhaupt hätte aufhören müssen.

Die Temperaturen, bei denen diese Versuche angestellt wurden, bewegten sich innerhalb der Grenzen 3° und 35° , und es wurde die Grösse der elastischen Nachwirkung gegeben durch die Formel:

$$x = \frac{c}{t^{\alpha}}.$$

Es bedeutet in dieser Formel x die Grösse des im Fernrohr beobachteten Ausschlages, t die Zeit, welche verflossen ist seit dem Beginn der Nachwirkung, c eine von der Temperatur und α eine vom Material abhängige Constante. Da die Untersuchungen sich nur in einem geringen Temperaturintervall bewegten, so schien es von Interesse, die elastische Nachwirkung auch bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

Die von Hrn. Kohlrausch aufgeführte Tabelle der α zeigt, dass die Werthe schwanken von 0,351 (bei $19,8^{\circ}$) bis 0,463 (bei $33,4^{\circ}$), und es lässt sich daraus noch nicht erkennen, ob wirklich mit wachsender Temperatur eine Aenderung des α eintritt, da von $3,5^{\circ}$ bis $19,8^{\circ}$ eine Schwankung von 0,058 im

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 128. p. 216. 1866.

negativen Sinne, von $3,5^{\circ}$ bis 33° eine solche von $0,052$ im positiven Sinne stattfindet. Dagegen ist die angenäherte Proportionalität des c unverkennbar. — Gelegentlich einer Untersuchung des Hrn. G. Weidmann über den Zusammenhang der elastischen und thermischen Nachwirkung des Glases fand derselbe, dass die elastische Nachwirkung des Glases mit wachsender Temperatur abnimmt, dass also das Glas der elastischen Nachwirkung gegenüber sich verhält, wie der von Hrn. Kohlrausch¹⁾ und Hrn. Graetz²⁾ in dieser Beziehung untersuchte Kautschukfaden. Dass dies auf einem Irrthum beruht, wird in einem der folgenden Kapitel näher erläutert werden. — In einer besonderen Untersuchung behandelte dann Hr. Schröder³⁾ die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Temperatur unter Benutzung dreier Metalle als Untersuchungsobjecte, konnte jedoch keine Gesetzmässigkeit in den nach der Formel von Kohlrausch berechneten Constanten finden, und es beschränken sich seine Resultate auf den Nachweis: Sowohl die Nachwirkung als die Aenderung derselben mit der Temperatur ist am grössten beim Silberdraht, geringer beim Eisen-, am kleinsten beim Neusilberdraht. Dieses allerdings sehr allgemeine Resultat wurde erzielt durch die Ungleichheit der Vorbedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden: der Verschiedenheit der Dimensionen der Drähte und der denselben ertheilten Torsionen, sowie der Ungleichheit der Dauer der Torsionen und der immer gleichen Richtung derselben.

Hr. G. Wiedemann⁴⁾ bringt in seiner Arbeit: „Ueber die Torsion“ ein Kapitel: Erschütterungswirkung, in welchem er nachweist, dass durch kleine Erschütterungen, wie durch Magnetisirung, ebenso durch Temperaturänderungen die temporäre Torsion vermehrt, die permanente Torsion dagegen vermindert wird, da durch die Erschütterungswirkung die Molecüle beweglicher werden und sich entsprechend den von aussen wirkenden Kräften in neue Gleichgewichtslagen einstellen. Es folgt hieraus unmittelbar, dass die elastische Nachwirkung mit wachsender

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 337. 1876.

2) Graetz, Wied. Ann. 28. p. 354. 1886.

3) Schröder, Wied. Ann. 28. p. 380. 1886.

4) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 506. 1879.

Temperatur zunehmen muss, wenn die Erwärmung während der Torsion stattfindet.

§ 2. Beobachtungsmethode.

Es wurde die elastische Nachwirkung nur bei Torsionen untersucht, und geschah die Beobachtung mit Hülfe der Methode der Spiegelablesung. Die Entfernung der Scala vom Apparat war immer dieselbe und wurde vor Beginn einer neuen Versuchsreihe, wobei in der Regel eine Umstellung des Apparates nöthig wurde, immer neu bestimmt. Es wurde die Torsionsnachwirkung dadurch hervorgebracht, dass der Draht während einer bestimmten Zeit T um einen bestimmten Winkel θ tordirt wurde. Diese Drillung geschah nicht immer in dem nämlichen Sinne, da sowohl von Kohlrausch als von Schröder nachgewiesen wurde, dass die Grösse der elastischen Nachwirkung geringer, resp. die Beweglichkeit der Moleküle eine grössere wird, sobald der Draht häufig in demselben Sinne tordirt ist.

Da die Nachwirkung nur in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden sollte, so mussten die übrigen Factoren, von denen dieselbe abhängig ist, bei allen Versuchen dieselben sein. Es wurde daher der betreffende Draht stets um denselben Winkel (60°), und zwar zwei Minuten lang tordirt. Auf diese Weise wurde eine directe Vergleichung der Resultate bei verschiedenen Materialien möglich.

§ 3. Apparat.

Der zur Untersuchung verwandte Apparat unterscheidet sich nur wenig von dem durch Hrn. Kohlrausch benutzten, nur musste der den Draht umhüllende Raum wegen der Erwärmung auf beliebige Temperaturen, eine etwas andere Gestaltung erfahren. Der umhüllende Mantel (Fig. 11) bestand aus drei Cylindern, von denen der innere, der zur Aufnahme des Drahtes diente, einen Durchmesser von 3 cm hatte. Der zweite Cylinder war vom ersten um 2,5 cm und um ebensoviel der dritte vom zweiten entfernt. Alle drei waren vollständig gegen einander abgeschlossen. Von aussen führten durch den

äusseren Cylinder hindurch in den mittleren zwei Röhren *a* und *b* (s. Zeichnung). Beim Erwärmen auf nahezu 100° trat der Dampf oben bei *a* ein in den mittleren Cylinder und strömte unten durch einen an *b* befestigten Kautschukschlauch ab. Der äussere Cylinder konnte durch eine oben befindliche Oeffnung *c* mit Wasser gefüllt werden. Das Erwärmen geschah dann durch zwei unten an demselben angebrachte Gasflammen, deren Grösse mit Hülfe verstellbarer Quetschhähne so regulirt wurde, dass während des Versuchs die Temperatur möglichst constant blieb. Die Temperatur wurde beobachtet an zwei Thermometern *t*, von denen das eine so eingerichtet war, dass der Nullpunkt 40 cm über dem Quecksilbergefass sich befand. Der Draht wurde an einem Messingstäbchen befestigt, das sich auf einer in Grade eingetheilten Scala bewegte. An seinem unteren Ende trug der Draht ein auf gleiche Weise befestigtes Messingstäbchen, das aus dem inneren Hohlraum unten hervorragte und zum Tragen des Spiegels, des beschwerenden Gewichtes und der Dämpfungsvorrichtung diente. Die Dämpfungsvorrichtung bestand aus einem Messingflügel, der in einer Flüssigkeit sich bewegte. Letztere war eine Mischung von Knochenöl und Petroleum und wurde häufig in derselben Mischung erneuert.

Die Spiegelvorrichtung trug zugleich einen horizontalen Arm, der dazu diente, den Draht unten festzuhalten, während ihm durch den Hebel am oberen Ende die Torsion ertheilt wurde; der Arm schlug dabei gegen zwei Messingstäbe *e*, die in einer schweren Bleiplatte befestigt waren, welche in der Mitte unter dem Mantel aufgestellt war. Die Platte trug in der Mitte eine Höhlung, welche zur Aufnahme des Gefässes mit der Dämpfungsflüssigkeit diente. Ein einseitiger Anschlag wurde deshalb vermieden, weil dadurch dem Drahte noch eine Bewegung seitwärts (in der Richtung der Torsion) gestattet ist.

Jeder Versuch geschah in folgender Weise: Es wurde vor demselben zunächst die Ruhelage bestimmt, resp. abgelesen, wenn der Draht in Ruhe war. Alsdann wurde die Bleiplatte so gedreht, dass der Horizontalarm an der Spiegelvorrichtung die beiden Messingstäbe leise berührte, ohne jedoch dem Drahte schon eine Torsion zu ertheilen. Dann wurde genau mit Beginn einer Minute der Draht oben tordirt und genau nach

Ablauf von zwei Minuten die Torsion wieder aufgehoben. Damit nun der Horizontalarm bei den periodischen Schwingungen nicht gegen die Messingstäbe schlug, wurde sogleich nach dem Entspannen die Bleiplatte so weit zurückbewegt, dass ein Anschlagen unmöglich wurde. Nach 15 Secunden konnte dann immer schon die erste Ablesung gemacht werden.

§ 4. Definition der elastischen Nachwirkung.

Eine bestimmte Definition der elastischen Nachwirkung giebt Hr. Kohlrausch in seiner Abhandlung nicht, und es haben die Zahlen nur relative Bedeutung, insofern sie abhängen von der benutzten Scala und deren Entfernung vom Apparat. In den später mitzutheilenden Resultaten ist allerdings beides nicht geändert worden, es bieten also die für verschiedene Stoffe erhaltenen Werthe eine directe Vergleichbarkeit, allein es ist in den Zahlen nicht die wirkliche Grösse der elastischen Nachwirkung ausgedrückt. Um diese direct in Zahlenwerthen ausdrücken zu können, benutze ich die von Hrn. Prof. Abbe gegebene und von Hrn. Weidmann zuerst mitgetheilte Definition, welche die elastische Nachwirkung definirt als einen Quotienten, nämlich als die zu einer bestimmten Zeit nach dem Entspannen noch verbleibende Entfernung von der ursprünglichen Gleichgewichtslage dividirt durch die anfängliche Entfernung von derselben. Da bei der Angabe der Nachwirkung in Scalentheilen schon ein Vergleich möglich ist, so sind die Tabellen, welche die wirkliche Grösse der Nachwirkung enthalten, immer erst am Schluss der einzelnen Kapitel gegeben.

§ 5. Resultate.

a) Silber.

Zu der ersten Versuchsreihe diente als Material ein gezogener Silberdraht von 503 mm Länge und 0,3 mm Dicke. Schon die ersten Versuche zeigten, dass der Draht, so wie er war, wenig geeignet sei wegen der ihm beim Einspannen und Aufhängen ertheilten Torsionen. Die Vorversuche verliefen alle regelmässig, doch waren die Resultate zweier bei derselben Temperatur angestellter Versuche nicht gleich. Die von

Hrn. Kohlrausch angegebene und von Hrn. Schröder in Anwendung gebrachte Methode der Präparation von Drähten durch wiederholtes Tordiren bald im einen, bald im anderen Sinne wurde auch angewandt, zeigte sich aber erst wirksam, als neben den abwechselnden Torsionen zugleich Temperaturänderungen am Drahte vorgenommen wurden. Auch G. Wiedemann¹⁾ weist darauf hin, dass ein Draht nicht ohne weiteres durch öfteres Hin- und Herdrehen für die Beobachtung der elastischen Nachwirkung auf einen bestimmten elastischen Zustand gebracht werden kann. Auf diese Methode der Präparation wurde ich aufmerksam durch den Umstand, dass der Draht, nachdem er fünf Tage vollkommen ruhig gehangen hatte und nun auf 100° erhitzt wurde, eine Winkeldrehung von etwa 8° in Zeit von zwei Stunden vollführte. Erst nachdem mehrere Tage hindurch der Draht in dieser Weise häufig auf 100° erwärmt und nach verschiedenen Seiten tordirt worden war, nahm er schliesslich eine Ruhelage ein, die bei Zimmertemperatur dieselbe war, wie bei 100°.

Um einer durch wiederholte Torsion in demselben Sinne herbeigeführten Abnahme der elastischen Nachwirkung vorzubeugen, wie sie von den Herren Kohlrausch und Schröder constatirt wurde, wurden die Torsionen bei den Versuchen bald im einen, bald im anderen Sinne vorgenommen.

Es wurden Beobachtungen angestellt bei 19°, 40°, 60°, 80° und 98°—99°, und zwar bei jeder dieser Temperaturen vier Versuche.

Die graphische Darstellung und die Vergleichung der Resultate geschah nach der von Hrn. Kohlrausch angegebenen Formel:

$$x = c \cdot e^{-at^m},$$

oder da die Vorbedingungen: Torsionswinkel, Dauer der Torsion, Dimensionen des Drahtes und Entfernung des Apparates vom Fernrohr, stets die gleichen waren, nach der einfacheren Formel:

$$x = \frac{c}{t^a}.$$

In den folgenden Tabellen bedeutet x den Abstand

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 512. 1879.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXV.

von der Ruhelage, ausgedrückt in Scalentheilen (dieselben sind in Centimetern angegeben; die Theilung enthielt Millimeter, sodass noch Zehntelmillimeter geschätzt wurden), t die seit dem Entspannen verflossene Zeit und τ die Temperatur. Da sämtliche Versuche im Keller angestellt wurden, so waren auch, wenn es sich um Zimmertemperatur handelte, Schwankungen der Temperatur möglichst ausgeschlossen.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe der x die Mittel aus einer ganzen Reihe von Beobachtungen.

Tabelle I.

t	x				
	$\tau = 19^{\circ}$	$\tau = 41^{\circ}$	$\tau = 60^{\circ}$	$\tau = 80^{\circ}$	$\tau = 99^{\circ}$
15''	6,25	8,4	14,75	25,3	41
30''	5,05	7,7	11,72	19,66	33
45''	4,25	6,8	10,02	17,2	29
1'	3,79	6,4	9,14	15,5	26
2'	2,72	4,4	6,55	11,2	20,6
3'	2,15	3,66	5,4	8,9	18,2
4'	1,86	3,1	4,55	7,8	16,4
5'	1,68	3,00	4,0	6,9	15,2
10'	1,20	2,2	3,00	4,8	12,25
15'	0,92	1,70	2,4	3,9	11,05
20'	0,82	1,66	1,92	3,45	10,1
30'	0,67	1,17	1,40	3,0	9,10
40'	0,58	0,9	1,13	2,5	8,35
50'	0,53	0,75	1,0	2,3	7,5
60'	0,47	0,62	0,9	2,1	7,15
90'	0,34	0,58	0,7	1,66	6,35
120'		0,41	0,6	1,38	5,95
240'		0,2	0,4	0,6	4,60
540'					2,70
1350'					0,9

In der Tafel ist in Fig. 12 der Verlauf der Nachwirkung in Curven dargestellt in der Weise, dass die Zeiten als Abscissen und die denselben entsprechenden Grössen der Nachwirkungsdeformationen nach der Definition als Ordinaten abgetragen wurden. Da die Winkel der Nachwirkungsdeformationen 5° nicht überstiegen, so war es zulässig, die Tangenten den Bogen gleich zu setzen, und die Grösse der Nachwirkung in Scalentheilen auszudrücken. Die Curven würden dieselbe Gestalt annehmen, wenn man die den Entfernungen von der Ruhelage entsprechenden Winkel in Minuten verwandelt und durch

zehn dividiren würde. Die Curven sind, abgesehen von der für die Temperatur 100° , einander ähnlich. Diese Abweichung bei 100° wird noch näher zu erörtern sein.

Der Exponent α oder, wie Kohlrausch ihn nennt, der Nachwirkungscoefficient erwies sich nahezu als gleich bei den Temperaturen 19° , 40° , 60° und 80° . Seine Grösse weicht allerdings etwas ab von der, welche Kohlrausch dafür gefunden, doch wird das in der Beschaffenheit des Drahtes seinen Grund haben. Die Werthe für α und c , welche sich durch Berechnung aus den einzelnen Versuchen ergaben, sind folgende:

Tabelle II.

$t = 19^{\circ}$		$t = 40^{\circ}$		$t = 60^{\circ}$		$t = 80^{\circ}$		$t = 100^{\circ}$	
α	c	α	c	α	c	α	c	α	c
0,490	4,209	0,479	5,40	0,477	9,14	0,513	15,3	0,341	26,9
0,550	3,854	505	5,80	525	9,22	512	14,90	326	27,5
0,477	3,945	477	6,19	501	9,28	524	15,50	328	26,0
0,456	3,961	490	6,28	470	9,01	510	15,80	352	26,0
0,479	3,711	457	6,14	501	8,84	509	15,45		26,5
		505		489	9,33	481	15,26		
				479	9,12	521	14,9		
						499			
0,490	3,938	0,492	5,96	0,491	9,136	0,509	15,37	0,342	28,59

Eine Vergleichung der α , welche ebenso wie die Werthe von c aus den Beobachtungen zwischen der ersten und zehnten Minute berechnet sind, zeigt, dass dieselben für die Temperaturen 19° , 40° , 60° , 80° nahezu gleich sind. Dass die folgenden Werthe, welche wachsenden Zeiten entsprechen von der Berechnung ausgeschlossen wurden, hat darin seinen Grund, dass mit wachsender Zeit die Werthe der x klein werden und eine Differenz derselben von 0,1 schon einen erheblichen Unterschied in der Rechnung herbeiführt. Die Constante c ist nur abhängig von der Temperatur und ändert sich mit derselben, doch wächst sie schneller als diese.

Die für α und c gefundenen Werthe, die in der letzten Horizontalreihe der Tab. II stehen, wurden nun benutzt, um rückwärts aus ihnen die Grösse der x zu berechnen und so einen Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten

Werthen herbeizuführen. Das Resultat dieser Rechnung ist in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle III.

t	19°		40°		60°		80°		100°	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1'	3,79	3,91	5,86	5,96	9,14	9,186	15,50	15,37	26,0	26,59
2'	2,72	2,82	4,40	4,22	6,55	6,49	11,20	11,00	20,60	20,97
3'	2,15	2,30	3,66	3,47	5,44	5,32	8,91	8,94	18,20	18,26
4'	1,86	2,00	3,10	3,00	4,55	4,61	7,82	7,76	16,40	16,50
5'	1,68	1,76	2,90	2,75	4,00	4,13	6,92	6,95	15,20	14,80
10'	1,20	1,29	2,20	1,92	3,00	2,94	4,80	4,94	12,25	12,10

Die Werthe zeigen eine genügende Uebereinstimmung, um annehmen zu können, dass die Grösse α als eine Constante zu betrachten ist, deren Werth nur insofern Schwankungen unterworfen ist, als die Beschaffenheit der Drähte je nach der Art ihrer Fabrikation (hart gezogen oder angelassen) eine andere ist. In der vorstehenden Tabelle wurde bei den Temperaturen 19°, 40°, 60° und 80° der Mittelwerth für α (0,495) genommen, während bei 100° der bei dieser Temperatur gefundene Werth 0,342 eingesetzt wurde.

Was nun die plötzliche Verminderung der Grösse α bei 100° betrifft, so ist sie, wie es mir scheint, auf den Umstand zurückzuführen, dass beim Erwärmen auf 100° andauernd kleine Erschütterungen und Stösse vom Kochgefäss ausgehend auf den Cylinder und die Aufhängevorrichtung sich fortpflanzten; solche Erschütterungen während des Versuchs üben aber immer einen bedeutenden Einfluss auf die elastische Nachwirkung aus. Ich versuchte sie dadurch auszuschliessen, dass ich den zur Leitung des Dampfes verwendeten Kautschukschlauch in ein eisernes Fussgestell einklemmte, allein es fanden bei der Länge des Schlauches in der Nähe des Apparates immer schon Condensationen von Dämpfen statt, und die damit verbundenen Erschütterungen pflanzten sich auf den Draht fort. Bei Anwendung eines kurzen Schlauches waren diese Condensationen allerdings ausgeschlossen, doch pflanzten sich die Erschütterungen des Kochgefässes direct auf die Hülle des Drahtes und diesen selbst fort. Waren dieselben auch nur gering, so konnten sie doch, auch wenn der Draht tordirt war, im

Fernrohr wahrgenommen werden. Auf diese Erschütterungen ist vermuthlich die plötzliche Abnahme von α zurückzuführen. Abnahme von α bedeutet aber langsameren Verlauf der elastischen Nachwirkung, wie er sich aus Tab. I auch in der That ergibt. Während bei den Temperaturen 19° , 40° , 60° , 80° nach Verlauf von vier Stunden die elastische Nachwirkung fast vorüber war, konnte bei 100° nach eben derselben Zeit noch ein Ausschlag von 4,6 Theilstrichen, ja nach 24 Stunden noch ein solcher von 0,8 Scalentheilen beobachtet werden. Fraglich blieb noch, ob neben der Dauer der Nachwirkung auch die Grösse der Constanten c durch Erschütterungen beeinflusst wird. Um das festzustellen, stellte ich die Constante c als eine Function der Temperatur dar in der Form:

$$c = \tau^\beta,$$

wo τ die Temperatur bedeutet und

$$\beta = a + b\tau^2$$

ist. Zur Berechnung der Constanten a und b wurden nur die Werthe von c für mittlere Temperaturen verwandt. Da man nun annehmen darf, dass das Wachsen der Constanten c mit der Temperatur ein regelmässiges ist, so musste sich, wenn die Erschütterungen von Einfluss auf die Grösse derselben waren, bei Anwendung der aus den mittleren Temperaturen berechneten Constanten a und b ein kleinerer Werth für c bei der Temperatur 100° ergeben, als beobachtet war. Es wurde gefunden $a = 0,454$ und $b = \frac{1}{40000}$, und es sind die mit diesen Constanten berechneten Werthe von c für die verschiedenen Temperaturen:

	20°	40°	60°	80°	100°
ber.	3,97	6,20	9,20	14,80	25,10
beob.	3,98	5,96	9,14	15,37	26,59.

Es ist in der That der Werth von c etwas kleiner als der beobachtete (26). Das von Hrn. Wiedemann zuerst ausgesprochene und von Hrn. Weidmann bestätigte Gesetz, dass Erschütterungen, welche während der Dauer der Torsion den Draht beeinflussen, eine Zunahme der elastischen Nachwirkung bewirken, ist also dahin zu erweitern, dass der Einfluss der Erschütterungen sich besonders auf den Verlauf und die Dauer, weniger auf die anfängliche Grösse der Nachwirkung erstreckt.

Zugleich folgt aus dieser Ueberlegung, dass die Grösse der elastischen Nachwirkung sich darstellen lässt als eine Funktion von Temperatur und Zeit:

$$x = f(t, \tau) = \frac{\psi(\tau)}{q(t)} = c \frac{\tau^\beta}{t^\alpha}$$

$$(\beta = a + b\tau^r),$$

wo α , γ , a und b Constanten sind, die von der Beschaffenheit des betreffenden Drahtes, besonders seiner Molecularstructur und dem Torsionscoëfficienten der betreffenden Substanz (§ 6) abhängen, und c ein Proportionalitätsfactor, (hier gleich 0,0028) der eine Umrechnung der Werthe von x in die wahren Werthe der Nachwirkung (der Definition nach) gestattet.

In dieser Gleichung ist jedoch ausser acht gelassen die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Grösse der vorangegangenen Torsion, der Dauer derselben und dem beschwerenden Gewichte. Die Grösse der ursprünglichen Deformation hat aber keinen Einfluss auf die elastische Nachwirkung, da der Winkel des anfänglichen Rückstandes in demselben Maasse wächst als der Torsionswinkel, solange dieser die Elasticitätsgrenze nicht überschreitet, (Kohlrausch, Weidmann) das Verhältniss zwischen beiden, d. h. die elastische Nachwirkung der Definition nach bleibt also das nämliche. Ebenso ändert das beschwerende Gewicht die Grösse der Nachwirkung nicht, wie das aus den unter *d* aufgeführten Versuchen mit Zink, bei denen die Belastung des Drahtes geändert wurde, hervorgeht. Dagegen ist sie wesentlich abhängig von der Dauer der vorangegangenen Deformation, welche Abhängigkeit bereits von Kohlrausch in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung klar gelegt ist.

Es wurden nun in den bisherigen Erörterungen anstatt der wahren Werthe der elastischen Nachwirkung die beobachteten Rückstände in Scalentheilen benutzt, welche, da sie ganze Multipla der wahren Werthe sind, eine Vergleichung zulassen. Wie schon erwähnt, erhält man aus diesen Werthen diejenigen der elastischen Nachwirkung, wenn man dieselben mit 0,0028 multiplicirt, welcher Factor sich ergibt aus der bereits angedeuteten Berechnung der Nachwirkungsdeformation

aus den in den Tabellen gegebenen Werthen in Scalentheilen.
Das Resultat dieser Rechnung enthält die folgende Tabelle.

Tabelle IV.

t	x				
	$\tau = 19^\circ$	$\tau = 40^\circ$	$\tau = 60^\circ$	$\tau = 80^\circ$	$\tau = 100^\circ$
15''	0,0181	0,0244	0,0417	0,0719	0,1180
30''	143	213	331	556	0,0933
45''	118	191	283	489	0,0830
1'	105	180	256	442	0,0744
2'	76	120	185	319	0,0599
3'	60	101	153	253	0,0512
4'	51	86	126	217	0,0461
5'	47	83	111	194	433
10'	33	61	83	133	344
15'	26	50	67	108	314
20'	22	46	53	96	286
30'	19	33	39	83	258
40'	16	25	32	70	236
50'	14	21	28	64	208
60'	13	19	25	49	200
90'	9	16	19	46	180
120'		14	16	38	167
240'		6	11	14	128

Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese wahren Werthe der elastischen Nachwirkung sich ebenso wie die in den früheren Tabellen gegebenen relativen Werthe durch die Formel:

$$x = C \frac{t^3}{t^a} = C \cdot \tau^{a+b\tau} t^{-a}$$

oder $\lg x = \lg C + (a + b\tau) \lg \tau - a \lg t$

darstellen lassen. Es wird dann (nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet) $C = 1$, $a = -2,85$, $b = 0,5$ und $\gamma = 1/3$. Die mit diesen Constanten berechneten Werthe von $c = \tau^3$ zeigen eine leidliche Uebereinstimmung mit den beobachteten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

$\tau = 19^\circ$		$\tau = 40^\circ$		$\tau = 60^\circ$		$\tau = 80^\circ$		$\tau = 100^\circ$	
beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0,0105	0,0111	0,0170	0,0151	0,0252	0,0260	0,0442	0,0464	0,0744	0,0780

b. Glas.

Als weitere Untersuchungsobjecte dienten Glasröden, und zwar solche aus Thüringer (Geyerthaler und Schmalenbuchaer)

Glas. Die Gründe, welche mich bewogen, gerade Glas neben den Metallen auf die elastische Nachwirkung hin zu untersuchen, waren folgende: F. Kohlrausch weist in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung“, darauf hin, dass für die Reinheit der Erscheinungen Glas das vortheilhafteste Material sei, und dass er von der Untersuchung des Glasfadens nur Abstand genommen habe, weil ein solcher von cylindrischer Gestalt sich schwer herstellen lasse, und ein etwaiges Zerbrechen des Fadens die Vergleichbarkeit der Resultate unmöglich mache, da verschiedene Glasfäden sich auch verschieden der elastischen Nachwirkung gegenüber verhalten. Die von mir zur Untersuchung benutzten Glasfäden wurden durch den Glaskünstler Haack in Jena aus cylindrischen Stäben gezogen: eine Vorsichtsmaassregel, die ich trotz des von Hrn. Weidmann gefundenen Resultats, dass die elastische Nachwirkung unabhängig sei von den Dimensionen der innerhalb der Elasticitätsgrenze deformirten Stäbe, für nothwendig erachtete. — Ein weiterer Grund für die Untersuchung des Glases war das von Hrn. Weidmann¹⁾ gefundene und durch vier Versuche zahlenmässig belegte Resultat, dass das Glas sich gegen die elastische Nachwirkung verhalte wie der Kautschuk, dass Zunahme der Temperatur Abnahme der elastischen Nachwirkung herbeiführe. Da Glas sich sonst der Temperatur gegenüber verhält wie die Metalle, so war es von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dass das von Hrn. Weidmann gefundene Resultat der Wahrheit entsprechen würde.

Die Beziehung, in welche dieses Gesetz, zu den von Hrn. P. Schmidt²⁾ gefundenen Resultate über den Einfluss der Temperatur auf das logarithmische Decrement gesetzt wird, dürfte wohl ebenfalls auf einem Irrthum beruhen, da Zunahme des logarithmischen Decrements auch Zunahme der elastischen Nachwirkung bedeutet und umgekehrt. (Beim Kautschuk nehmen beide mit zunehmender Temperatur ab.) Hr. P. Schmidt stellte auch seine Untersuchungen nicht an Glasfäden, sondern an Metalldrähten an. Nach einem anderen Resultat der Arbeit

1) Weidmann, Wied. Ann. 29. p. 214. 1886.

2) Schmidt, Wied. Ann. 2. p. 48. 1877.

von Hrn. Weidmann müsste wegen der Proportionalität zwischen thermischer und elastischer Nachwirkung beim Glase gleichfalls die thermische Nachwirkung mit wachsender Temperatur abnehmen, was einen Widerspruch in sich enthält, und ausserdem dem von Hrn. Pernet¹⁾ gefundenen Gesetze, dass die thermische Nachwirkung wächst mit dem Quadrat der Temperatur, widerspricht.

In den jetzt mitzutheilenden Beobachtungen ist denn auch erwiesen, dass die elastische Nachwirkung des Glases, ebenso wie die der Metalle, mit wachsender Temperatur zunimmt.

Zur Untersuchung kam zuerst ein Faden aus Geyerthaler Glas, dessen Dimensionen nahezu gleich denen des untersuchten Silberdrahtes waren. Die Fäden waren nicht wie bei Hrn. Weidmann capillar, sondern, da Capillaren weit eher Anlass zu Unregelmässigkeiten bieten, massiv. Die Torsionen wurden wieder bald im einen, bald im anderen Sinne ausgeführt, um die Accommodation zu vermeiden. Uebrigens zeigte sich beim zweiten Faden, der zur Untersuchung kam, dass eine solche Accommodation, die eine Abnahme der Nachwirkung zur Folge gehabt hätte, trotz wiederholten Erwärmens auf 100° und häufigen Tordirens im nämlichen Sinne nicht eingetreten war.

Die Fäden wurden wieder dadurch präparirt, dass sie häufig auf 100° erwärmt wurden, allein es trat nur bei den ersten Erwärmungen eine geringe Aenderung der Ruhelage ein, während sie bei den folgenden constant blieb. Schon deshalb ist das Glas ein vorzügliches Material zum Studium der elastischen Nachwirkung, weil sich die Ruhelage sehr genau bestimmen lässt, abgesehen wieder von der Temperatur 100°, wo kleine Schwankungen durch die Erschütterungen des Kochgefässes hervorgerufen wurden.

In der folgenden Tabelle sind zunächst die Resultate der Nachwirkungen von Geyerthaler Glas gegeben, wiederum ausgedrückt in Scalentheilen. Ein Vergleich der Nachwirkungsdeformationen des Silbers mit denen des Glases ist schon in

1) Pernet, Carl's Rep. 11. p. 257. 1875.

diesen Werthen möglich, da Scala, Entfernung derselben vom Apparat, sowie Dauer und Grösse der Torsion dieselben blieben wie bei der vorigen Versuchsreihe. Es ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle schon durch oberflächliche Betrachtung, dass die Nachwirkungsdeformationen beim Glase nicht so gross sind, als beim Silber, dass vor allem der Verlauf ein weit schnellerer ist als dort, und daraus lässt sich schon von vornherein folgern, dass die Werthe von der Temperaturconstanten c kleiner, die des Nachwirkungscoefficienten α grösser als beim Silber sein müssen.

Tabelle V.

t	α				
	$t = 20^\circ$	$t = 40^\circ$	$t = 60^\circ$	$t = 80^\circ$	$t = 100^\circ$
15"	4,13	6,25	8,1	9,1	10,3
30"	3,31	4,92	6,1	7,67	7,86
45"	2,85	4,12	5,3	6,2	6,65
1'	2,53	3,46	4,6	5,27	5,92
2'	1,78	2,52	3,20	3,67	4,46
3'	1,38	1,93	1,56	2,93	3,65
4'	1,14	1,65	2,15	2,48	3,23
5'	0,98	1,48	1,90	2,27	2,93
10'	0,58	0,99	1,40	1,60	2,31

Die aus diesen Beobachtungen berechneten Werthe von c und α stimmen trotz der geringen Nachwirkungsdeformationen sehr gut überein: gewiss ein Beweis für die Reinheit der Erscheinungen. Zur Berechnung wurden jedoch nur die Zahlenwerthe von der ersten bis zur zehnten Minute benutzt, da die ersten von 15" bis 45" nicht die Sicherheit bieten, als die folgenden wegen der periodischen Schwingungen. Die Werthe von c und α für die Temperatur 100° bieten dieselbe Erscheinung als diejenigen beim Silber: die Temperaturconstante wächst regelmässig von 20 bis 100° trotz der bei der letzteren Temperatur eintretenden Erschütterungen; der Nachwirkungscoefficient α dagegen ist wieder um einen gewissen Betrag kleiner. Es haben also auch beim Glase die Erschütterungen wenig oder keinen Einfluss auf die Grösse der elastischen Nachwirkung, sondern auf die Dauer und den Verlauf derselben. Die Verlangsamung ist hier aber nicht so gross, als beim Silber.

Während beim Glase die Abnahme von α nur 0,084 beträgt, erreicht sie beim Silber einen Werth von 0,151.

Die folgende Tabelle gibt die für die Temperaturconstanten und den Nachwirkungscoefficienten berechneten Werthe und die aus diesen Werthen sich ergebenden Mittel.

Tabelle VI.

$t = 20^{\circ}$		$t = 40^{\circ}$		$t = 60^{\circ}$		$t = 80^{\circ}$		$t = 100^{\circ}$	
α	c	α	c	α	c	α	c	α	c
0,55	2,53	0,53	3,46	0,52	4,60	0,534	5,27	0,440	6,16
0,50	2,57	0,51	3,63	0,50	4,62	0,565	5,30	0,465	5,99
0,57	2,47	0,53	3,46	0,52	4,58	0,500	5,24	0,430	5,96
0,54	2,38	0,56	3,44	0,53	4,48	0,527	5,17	0,437	5,92
	2,34		3,43		4,46	0,525	5,33	0,458	6,07
0,54	2,48	0,532	3,48	0,52	4,55	0,53	5,26	0,446	6,02

Als Mittelwerth für α ergibt sich 0,53 bei den Temperaturen 20° , 40° , 60° und 80° . Die Temperaturconstante wächst regelmässig von 20 bis 100° . Die Mittelwerthe der Constanten wurden nun wieder benutzt, um mit Hülfe derselben die elastische Nachwirkung (in Scalentheilen) zu berechnen. Das Resultat der Rechnung gibt die folgende Tabelle.

Tabelle VII.

t	x									
	20°		40°		60°		80°		100°	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
1'	2,53	2,46	3,46	3,48	4,60	4,55	5,27	5,26	5,92	6,02
2'	1,78	1,74	2,52	2,52	3,20	3,15	3,67	3,64	4,46	4,42
3'	1,38	1,37	1,93	1,94	2,56	2,54	2,93	2,94	3,65	3,69
4'	1,14	1,18	1,65	1,67	2,15	2,18	2,48	2,52	3,23	3,09
5'	0,98	1,04	1,48	1,48	1,90	1,94	2,27	2,24	2,93	2,94
10'			0,99	1,02	1,40	1,34	1,60	1,51	2,31	2,25

Die Werthe für 100° sind mit dem entsprechenden α berechnet. Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten ist grösser, als beim Silber, da nur Abweichungen in der zweiten Decimale vorkommen, die bei einer Umrechnung dieser Werthe in diejenigen der elastischen Nachwirkung nach der Definition höchstens eine Differenz um eine Einheit der vierten Decimale herbeiführen. Die Zahlen lehren

zugleich, wie sehr das Glas zum Studium der elastischen Nachwirkung geeignet ist.

Eine Darstellung der Temperaturconstanten c nach der Formel $c = r^y$ ist auch hier möglich, und es nimmt dabei y folgende Werthe an:

20°	40°	60°	80°	100°
0,301	0,338	0,369	0,378	0,389

y ist wieder gleich $a + b r^x$, wo $a = 0,4$, $b = 2$ und $\gamma = -1$ ist. Mit einer leidlichen Annäherung lässt sich aber die Temperaturconstante darstellen durch die einfachere Formel:

$$c = a + bt,$$

wo $a = 1,44$ und $b = 0,05$ ist. Es wächst also die Temperaturconstante und mit ihr die elastische Nachwirkung proportional der Temperatur. Die Werthe von c nach dieser Formel sind:

	20°	40°	60°	80°	100°
beobachtet	2,46	3,48	4,46	5,27	6,16
berechnet	2,44	3,44	4,44	5,44	6,44

In der Praxis kann man die Proportionalität gelten lassen, wie dieselbe beim Silber bis zur Temperatur 22° gilt.

Von einer Mittheilung der Resultate bei anderen Glasfäden stehe ich ab, da diese nahezu dieselben sind. Eine Versuchsreihe mit einem anderen Thüringer Glase ergab z. B. folgenden Werthverlauf der Temperaturconstanten c :

5°	34°	42°	48°	55°	60°	75°	80°	99°
1,8	2,45	2,95	3,3	3,6	4,05	4,8	4,98	5,9

Aus allen Beobachtungen geht aber hervor, dass das Verhalten des Glases gegenüber der elastischen Nachwirkung das nämliche ist, wie das der Metalle, dass dieselbe mit wachsender Temperatur zunimmt, mithin das von Hrn. Weidmann gefundene Resultat, welches das Gegentheil ausspricht, auf einem Irrthum beruhen muss.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe der elastischen Nachwirkung der Definition (vgl. § 4) nach gegeben.

Tabelle VIII.

t	$\tau = 20^\circ$	40°	60°	80°	100°
15''	0,0115	0,0174	0,0225	0,0252	0,0286
30''	90	137	170	214	220
45''	80	114	147	172	185
1'	71	93	128	146	170
2'	49	70	89	102	124
3'	38	54	71	82	101
4'	32	46	60	69	90
5'	27	40	53	62	81
10'	16	27	39	44	64

Stellen wir auch hier, wenn wir die vorhin angedeutete Proportionalität zwischen Temperatur und elastischer Nachwirkung des Glases gelten lassen, die Werthe dar nach Gleichung $c = a + bt$, so wird $a = 0,004$ und $b = 0,0014$. Die hiermit berechneten Temperaturconstanten stimmen nahezu mit den beobachteten überein.

	20°	40°	60°	80°	100°
beobachtet	0,0070	0,0093	0,0128	0,0146	0,0170
berechnet	0,0068	0,0096	0,0124	0,0152	0,0179

c. Kupfer, Gold und Platin.

Als weitere Versuchsobjecte sollten verwendet werden Platin und Gold, allein die Nachwirkungsdeformationen waren so gering, dass sie sich fast der Beobachtung entzogen. Es hätte die Dauer und Grösse der ursprünglichen Torsion vergrössert werden müssen, um nur einigermaßen beträchtliche Werthe zu erhalten. Damit wäre aber die Vergleichbarkeit mit den übrigen Versuchsreihen gefallen, um die es mir zu thun war. Die Versuche mit Gold und Platin machten ausser einer bis auf 0,01 Theilstriche genauen Bestimmung der Ruhelage eine ebenso grosse Genauigkeit beim Ablesen während des Versuchs erforderlich, eine Genauigkeit, die wegen der Stärke des Fadenkreuzes und der im Anfang des Versuchs auftretenden periodischen Schwingungen nicht zu erreichen war. Ich muss mich also hier auf einen oberflächlichen Vergleich beschränken. Es betrug die Temperaturconstante c des Goldes bei 20° nur 0,3 und wuchs bis zur Temperatur 100° auf 0,95. (Zu bemerken ist noch, dass das Gold nicht rein war.) Aehnlich verhielt sich das Platin, nur dass hier fast gar keine Zu-

nahme der Nachwirkungsdeformationen zu constatiren war, und dieselben sich schon nach Ablauf einer Minute der Beobachtung entzogen. Beim Kupfer wurde die Versuchsreihe durchgeführt und die Zahl der Einzelversuche bei jeder Temperatur erhöht, um mit möglichster Genauigkeit das Mittel aus denselben zu bestimmen. Die Uebereinstimmung der aus den Beobachtungen berechneten Constanten c und α ist jedoch nicht so gross, wie bei den früheren Versuchsreihen, was darin seinen Grund hat, dass bei den geringen Werthen der Nachwirkung ein kleiner Fehler in der Ablesung schon eine erhebliche Differenz der Werthe für α herbeiführt.

Es wurden bei 20° 14 Versuche angestellt, bei 40°, 60°, 80°, 100° je sechs. Die aus diesen Versuchen berechneten Mittel enthält die folgende Tabelle.

Tabelle IX.

t	15°	38°	58°	78°	98,5°
15''	0,55	0,9	1,45	2,00	2,6
30''	0,35	0,74	0,98	1,50	2,2
45''	0,26	0,50	0,87	1,27	1,9
1'	0,25	0,45	0,71	1,15	1,6
2'	0,20	0,36	0,57	0,93	1,20
3'	0,17	0,30	0,49	0,80	0,87
4'	0,155	0,28	0,44	0,66	0,75
5'	0,148	0,26	0,41	0,62	0,65
10'	0,11	0,22	0,28	0,45	0,51

Aus obigen Zahlen geht zunächst hervor, dass die Nachwirkung des Kupfers im Verhältniss zu der des Silbers und des Glases sehr gering ist. Die Berechnung der Constanten c und α ergab die in der folgenden Tabelle mitgetheilten, im einzelnen zwar vielfach abweichenden, im Mittel aber doch ganz gut übereinstimmenden Werthe.

Tabelle X.

15°		38°		58°		78°		88,5°	
α	c	α	c	α	c	α	c	α	c
0,228	0,250	0,322	0,457	0,348	0,710	0,306	1,150	0,55	1,627
350	0,255	368	450	337	0,715	371	1,185	63	1,653
368	250	360	459	340	720	312	1,175	57	1,627
402	251	300	440	316	726	490	1,073	55	1,653
343	260	336	454		710		1,089		1,627
0,358	0,253	0,336	0,452	0,335	0,718	0,369	1,134	0,57	1,657

Die Werthe von c sind berechnet mit dem aus den Werthen für a gezogenen Mittel (0,35) (100° wieder ausgenommen). Merkwürdig ist, dass der Nachwirkungscoefficient um 0,2 zunimmt, während bei Silber und Glas eine Verminderung desselben bei der Temperatur 100° eintritt.

Die Mittel der Temperaturconstanten stimmen mit den beobachteten sehr gut überein. Die Ablesung nach einer Minute gibt direct die Temperaturconstante:

	15°	38°	58°	78°	98,5°
beobachtet	0,25	0,42	0,71	1,15	1,6
Mittel	0,253	0,452	0,718	1,134	1,657

Die Abhängigkeit der Constanten c von der Temperatur lässt sich wiederum darstellen durch die Gleichung $c = \delta \cdot \tau^\beta$ ($\beta = a + b\tau^\gamma$).

Die Constanten wurden bestimmt $a = 0,290$, $b = 0,00335$, $\gamma = 1$, $\delta = 0,1$.

Die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthe von β sind:

	15°	38°	58°	78°	98,5°
	0,343	0,415	0,485	0,563	0,609

Die aus obigen Constanten berechneten:

	0,340	0,424	0,484	0,551	0,617
--	-------	-------	-------	-------	-------

Die grösste Abweichung ist 0,012, die Uebereinstimmung also eine genügende.

Kohlrausch ¹⁾ wies schon in seiner Abhandlung: „Ueber die elastische Nachwirkung bei Torsion“, darauf hin, dass Torsionen zu Messungen nur vorsichtig zu benutzen seien. Aus den vorliegenden Beobachtungen würde nun hervorgehen, dass bei solchen Messungen (Coulomb'sche Drehwage, Torsions-electrometer) dem Platindraht entschieden der Vorzug zu geben ist wegen der geringen elastischen Nachwirkung und der fast nicht wahrnehmbaren Zunahme derselben mit der Temperatur. Auch Hr. Schröder findet in seinen Untersuchungen für Platin die kleinsten Werthe.

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 119. p. 338. 1863.

Es erübrigt nun noch, in der folgenden Tabelle die wahren Werthe der elastischen Nachwirkung mitzutheilen.

Tabelle XI.

<i>t</i>	15°	38°	58°	78°	98,5°
15''	0,00153	0,00250	0,00400	0,00556	0,00722
30''	0,00097	206	272	417	611
45''	72	140	241	353	528
1'	69	125	199	319	444
2'	56	100	160	258	333
3'	47	083	136	222	241
4'	43	079	122	183	208
5'	40	073	114	172	180
10'	30	060	79	125	141

§ 6. Schlussbemerkungen.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Arbeit zusammen, so sind es folgende:

1. Die elastische Nachwirkung nimmt bei Silber, Glas, Kupfer, Gold und Platin mit wachsender Temperatur zu, und es lässt sich die Zunahme der Temperaturconstanten darstellen als eine Function der Temperatur von der Form:

$$c = \tau^{\beta},$$

wo $\beta = a + br$ ist. Zugleich ist damit erwiesen, dass das von Hrn. Weidmann gefundene Resultat, nach welchem beim Glase Zunahme der Temperatur Abnahme der elastischen Nachwirkung zur Folge hat, nicht richtig ist.

2. Der Einfluss von Erschütterungen macht sich in erster Linie auf die Dauer und den Verlauf der Nachwirkung, weniger auf die anfängliche Grösse derselben geltend.

Ueber die elastische Nachwirkung beim Zink, sowie über Beziehungen zwischen elastischer Nachwirkung und Torsionscoëfficienten gedenke ich demnächst weitere Mittheilungen zu machen.

VIII. *Ueber die temporäre Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten;*
von Georg de Metz.

Assistent der Physik an der Universität Odessa.

(Hierzu Taf. V Fig. 1—5.)

Hr. Prof. Kundt¹⁾ hat gezeigt, dass eine Flüssigkeitsschicht, welche zwischen zwei concentrischen metallischen Cylindern durch die Drehung derselben in eine rotirende Bewegung versetzt wird, eine besondere Art von Deformation erleidet. Man nennt diese bei einer grossen Zahl von Flüssigkeiten auftretende Deformation — Deformation der scheerenden (stress) Kräfte. Sie ruft in isotropen Flüssigkeiten Doppelbrechung hervor. Da Hr. Prof. Kundt noch nicht weitere Untersuchungen hierüber angestellt hat, so veranlasste er mich, diese Erscheinung weiter zu studiren. Meine Aufgabe bestand in der Beantwortung der Frage, ob überhaupt der Gangunterschied der beiden Strahlen bei einer derartigen Deformation messbar ist oder nicht?

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Kundt, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausgeführt habe, hiermit meinen besten Dank auszusprechen.

1. Beobachtungsmethode.

Den Strom einer Gramme'schen Dynamomaschine, welcher bei Kurzschluss ungefähr 18 Ampère gab, leitete ich durch eine zweite Gramme'sche Maschine, welche als Motor diente. Durch Einschaltung von Widerständen konnte ich beliebige constante Geschwindigkeiten erzielen.

Auf einem rechteckigen Messingrahmen *AAAA* (Fig. 2 $\frac{1}{5}$ der nat. Grösse) ruht in einem Axenlager *BBBB* die Axe des beweglichen Cylinders *cccc*, welchen concentrisch ein zweiter unbeweglicher Cylinder *dddd* im Abstände von 0,5 bis 1,0 cm umgibt. Der ganze Rahmen ist mittelst

1) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 110. 1881.

der Schrauben *ffff* an einem Zinkkasten ($15 \times 10 \times 15$ cm) befestigt.

Der Uebertragungsmechanismus, Fig. 1, besteht aus einer festen Axe *pq*, auf welcher das Rad *R* mit einer Nuth für den von dem Motor kommenden Riemen sitzt. Das eine Ende dieser Axe ist mittelst einer Drehvorrichtung mit einer Spirale *ss'*, wie sie von Zahnärzten zur Drehung des Bohrers verwendet wird, mit der Axe *oo'* verbunden. Das andere Ende mit der Axe *qr* des Tourenzählers *C*.

Die optische Methode war folgende. Der mit Flüssigkeit gefüllte Kasten stand zwischen zwei zu einander senkrechten Nicols *N* und *A*, deren Polarisationssebene bez. horizontal und vertical eingestellt wurde. Vor dem analysirenden Nicol *A* befand sich ein sehr empfindlicher Babinet'scher Compensator *K*, dessen Interferenzstreifen unter 45° zur Polarisationssebene des Analysators¹⁾ mittelst eines kleinen Dubosq'schen Fernrohrs *L* beobachtet wurde. Ich versuchte, den Gangunterschied zwischen dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahl zu messen, welche während der Drehung des inneren Cylinders in der Flüssigkeit zu Stande kam. Das Licht war entweder Sonnenlicht oder meist Gaslicht von einem sogenannten Präcisionsbrenner, der sich vom gewöhnlichen Argandbrenner nur durch die bessere Luftzufuhr und grössere Dimensionen unterschied. Der Gang des Lichtstrahles ist ohne weiteres aus der Fig. 1 ersichtlich.

Wenn die Flüssigkeit in Ruhe ist, so sieht man im Gesichtsfelde (Fig. 3, α) einen schwarzen Interferenzstreifen zwischen zwei ausgespannten Spinnfäden. Bei der Drehung des inneren Cylinders (Fig. 3, β) verschiebt sich nicht nur dieser Streifen nach einer Seite hin, sondern krümmt sich in der Weise, dass das Maximum dieser Krümmung auf das Ende *f* fällt, welches dem beweglichen Cylinder *cc* (Fig. 3) am nächsten ist, und das Minimum ungefähr um $\frac{1}{3}$ vom unbeweglichen Cylinder *dd* entfernt ist. Auch das untere Ende des Streifens *h* in der Nähe des unbeweglichen Cylinders *dd* verschiebt sich ebenfalls nach der Richtung der Bewegung.

1) Betreffs der Ansichten des Hrn. Prof. Kundt, s. l. c. p. 116.

Der verschobene Interferenzstreifen wurde durch Drehen der Mikrometerschraube des Babinet'schen Compensators in seine ursprüngliche Lage zwischen den zwei Spinnfäden zurückgebracht. Selbstverständlich musste ich mich dabei auf einen bestimmten Theil des Streifens beschränken, da derselbe infolge der Krümmung nicht ganz zwischen die Fäden gebracht werden konnte. Ich wählte denjenigen, ungefähr 1 mm langen Theil desselben, welcher 1 mm vom beweglichen Cylinder entfernt war. Auf diese Weise wurde aus der Drehung der Mikrometerschraube der Gangunterschied Δ zwischen dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahle bestimmt.

Die erste Aufgabe bestand in der Bestimmung der Doppelbrechung als Function der Rotationsgeschwindigkeit. Die Versuche mit Ricinusöl, zwei Sorten von Olivenöl, Leberthran, Süssmandelöl und einer Mischung von Olivenöl mit 5,5 Proc. festem Paraffin führten mich zu dem Schlusse, dass der beobachtete Gangunterschied Δ der Rotationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit V proportional ist, d. h.:

$$(1) \quad \Delta = \alpha \cdot V,$$

worin der constante Factor α für verschiedene Flüssigkeiten verschieden ist; man kann ihn den Coefficienten der Doppelbrechung nennen.

In den folgenden Tabellen theile ich die Versuchsergebnisse für weisses Licht mit. V bedeutet die Umdrehungszahl des inneren Cylinders in einer Secunde, D die Streifenablenkung in Mikrometerscalentheilen des Compensators, $\Delta = D/7145,12$ ist der Gangunterschied zwischen den ordinären und extraordinären Strahlen nach der Formel:

$$(2) \quad \Delta = \frac{1}{2} \frac{D}{\gamma} \lambda^1),$$

worin γ der Abstand von zwei Interferenzstreifen des Compensators in Mikrometerscalentheilen und λ die Wellenlänge ist. Für den von mir benutzten Compensator betrug für Natriumlicht

$$\gamma = 3572,56 \text{ Scalentheile.}$$

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 273. 1850.

Tabelle I. Frisches Olivenöl aus Nizza.

V	D	$10^5 A$	$10^5 \alpha$	V	D	$10^5 A$	$10^5 \alpha$
6,06	52,31	732	120	34,12	285,68	3998	117
6,66	57,81	809	121	36,84	303,83	4252	115
7,14	58,81	823	115	43,43	372,48	5213	120
16,00	133,62	1870	117	43,75	360,86	5049	115
17,25	148,62	2080	120	44,64	379,48	5311	119
22,29	182,93	2560	115	46,66	383,08	5361	115
25,00	205,24	2872	115	50,00	422,25	5909	118
26,66	217,47	3043	114	53,84	459,77	6434	119
31,25	271,49	3799	121	55,55	471,68	6601	119
33,33	283,10	3662	119	63,63	533,65	7468	117

Das Mittel aus 91 derartigen Einstellungen ist:

$$\alpha = 0,0011755.$$

Die Zahlen in der Columnne $10^5 \alpha$ bestätigen hinreichend das oben erwähnte Proportionalitätsgesetz zwischen dem Gangunterschiede des ordinären und des extraordinären Strahles und der Rotationsgeschwindigkeit.

Ferner ergab sich α im Mittel für folgende Oele.

Tabelle II.

	ρ	$10^6 \eta$	$10^5 \alpha$	G	z	F
Olivenöl, frisches	0,915	588	1175	6—63	91	5,8%
„ altes	0,925	930	1331	5—35	44	6,5
Süßmandelöl . .	0,915	544	899	7—62	77	4,0
Leberthran . . .	0,923	453	906	16—63	69	6,5
Olivenöl mit 5,5% Paraffin . . .	0,907	545	717	14—50	33	7,0

Hier bedeutet ρ das specifische Gewicht bei 20° , η den Reibungscoefficienten, G die Grenzen, innerhalb welcher die Rotationsgeschwindigkeiten variirt werden, z die Zahl der Beobachtungen, F die Grenze der Beobachtungsfehler.

1) Hiernach ist der Unterschied der beiden Strahlen der Rotationsgeschwindigkeit des inneren metallischen Cylinders direct proportional.

2) Die Coefficienten der Doppelbrechung α sind für verschiedene Flüssigkeiten verschieden und nach dem absoluten Werth sehr klein.

3) Es lässt sich keine Abhängigkeit zwischen α und dem Coefficienten der Reibung η und resp. der Dichtigkeit ρ der verschiedenen Flüssigkeiten erkennen.

4) Die Beobachtungen sind nur bei mittleren Rotationsgeschwindigkeiten sicher; bei kleiner Umdrehungszahl (2 bis 10 pro 1 Secunde) ist die Geschwindigkeit zu unconstant; bei grosser Umdrehungszahl (grösser als 60 pro Secunde) wird die Flüssigkeit stark erwärmt, und beginnt der ganze Apparat zu zittern. Ausserdem wird das Gesichtsfeld in diesem Falle trübe und der Interferenzstreifen des Compensators zu gekrümmt.

5) Der beobachtete Gangunterschied muss auf die mittlere Wellenlänge bezogen sein, da alle Oele mit der Zeit eine grünliche Färbung annehmen (der kupfernen Appartheile wegen). Es wurde immer weisses Licht benutzt, da das monochromatische Licht wegen der grossen Absorption in der Oelschicht (von 15 cm Dicke) sich als zu schwach erwies. Einige Versuche mit dem Lichte von verschiedenen Wellenlängen ergaben keine merkliche Differenz in den Gangunterschieden. Man kann vermuthen, dass bei diesen Versuchen das Wertheim'sche Gesetz anwendbar sei, d. h. dass der Gangunterschied von der Wellenlänge λ unabhängig sei.

6) Die Beimischung von 5,5 Proc. festem Paraffin zum reinen Olivenöl vermindert die Doppelbrechung sehr stark, α sinkt dabei von $0,021175$ bis $0,03717$, d. h. etwa auf 40 Proc.

Die Doppelbrechung ist eine Function der Temperatur, was sich namentlich bei Ricinusöl zeigte. Deshalb untersuchte ich die Erscheinung a) bei constanter Geschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen t ; b) die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur; c) noch genauer die Form der Abhängigkeit zwischen der Doppelbrechung und der Rotationsgeschwindigkeit bei constanter Temperatur.

a) Bei den Versuchen a) bietet es grosse Schwierigkeiten, die Temperatur constant zu erhalten. Nahe dem Siedepunkte des Wassers ergab sich die Doppelbrechung fast unmessbar klein; bei der Temperatur der Wasserleitung ($14-15^{\circ}$ C.) ist die Reibung der Oele so gross, dass der benutzte Gasmotor von etwa vier Pferdekraften mehr als 30-35 Umdrehungen pro 1 Secunde nicht geben konnte.

Es wurden daher die Untersuchungen zwischen den Temperaturen von 16 bis 40° C. angestellt; man erwärmte die Flüssigkeit etwa auf 45° C. und liess sie sich langsam in dem Apparat abkühlen. Während der Abkühlung wurden die Gangunterschiede gemessen, bis die Rotationsgeschwindigkeit durch Einschaltung von Widerständen constant erhalten wurde. Die Temperatur wurde an zwei Thermometern abgelesen, $T_{\text{int.}}$ und $T_{\text{ext.}}$ (Fig. 1, Taf. I), von denen das eine sich in dem Zwischenraum zwischen den beiden Cylindern, das andere in der äusseren Oelmasse befand.

Die Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III. Ricinusöl.

$T_{\text{int.}}$	$T_{\text{ext.}}$	$10^3 \Delta$	$T_{\text{int.}}$	$T_{\text{ext.}}$	$10^3 \Delta$
21,75	20,50	119	31,45	31,30	61
22,50	22,10	115	33,00	33,00	56
23,12	21,64	110	36,00	36,33	48
24,18	23,10	106	36,25	36,60	46
24,80	23,70	99	37,15	37,35	43
26,23	25,30	89	37,80	38,00	42
31,18	31,02	62			

$$V = \frac{500 \text{ Umdreh.}}{17 \text{ Sec.}} = 29,41; \text{ die Zahl der Einstellungen } 88.$$

Tabelle IV. Altes Olivenöl.

$T_{\text{int.}}$	$T_{\text{ext.}}$	$10^4 \Delta$	$T_{\text{int.}}$	$T_{\text{ext.}}$	$10^4 \Delta$
16,60	16,60	489	30,00	30,10	297
17,00	17,00	485	30,90	30,90	296
17,40	17,10	460	34,50	34,20	268
20,60	?	421	35,30	34,80	264
20,80	20,80	417	36,50	?	236
24,00	24,00	368	36,80	36,80	264
26,10	25,70	347	38,50	38,80	252
26,60	26,20	342	38,80	38,80	238

$$V = \frac{500 \text{ Umdreh.}}{17 \text{ Sec.}} = 29,41; \text{ die Zahl der Umdrehungen } 55.$$

Auf Tafel V sind die Curven für $\Delta = f(t)$ für die constante Umdrehungsgeschwindigkeit gegeben. 1 mm entspricht bei den Abscissen 0,1° C., bei den Ordinaten dem Gangunterschied 0,05 t.

b) Nun lag die Vermuthung nahe, dass der Gangunterschied Δ von der die Aenderung der Temperatur begleitenden Aenderung des Reibungscoëfficienten η abhängt. Deshalb wurden die letzteren für Ricinusöl und altes Olivenöl besonders nach der Poiseuille'schen Methode bei constantem Druck bestimmt. Letzterer wurde mittelst eines stetig tröpfelnden Trichters mit zeitlichem Abfluss hergestellt. Das Capillarrohr befand sich mit dem angeschmolzenen weiten Rohre in einem grossen, mit Wasser gefüllten Kasten von $70 \times 15 \times 15$ cm, dessen Temperatur durch Rühren und Zugiessen von warmem Wasser eine Stunde lang auf $0,2^\circ \text{C}$. constant erhalten werden konnte. Die Reibungscoëfficienten wurden nach der bekannten Formel¹⁾:

$$(3) \quad \eta = \frac{\pi}{128} \frac{HD^4}{QL}$$

berechnet.

L bedeutet die Länge, D den Durchmesser des Capillarrohres, H den Druck in Millimetern Quecksilber, ferner ist:

$$(4) \quad Q = \frac{P}{T\varrho(1 + \Theta t)},$$

wo T die Ausströmungsdauer der Oele in 1 Sec. mittlerer Zeit, P das Gewicht in Milligrammen der während der Zeit T durchströmten Flüssigkeit, ϱ die Dichtigkeit, Θ der Ausdehnungscoëfficient und t die Beobachtungstemperatur der letzteren ist.

Tabelle V. Ricinusöl.

$L = 217,5$ mm; $\Theta = 0,0007514$; $D = 0,6274$ mm; $H = 98,6$ mm;
 $\varrho = 0,956$ bei $19,4^\circ \text{C}$.

t	40	35	30	25	20	$15,65^\circ \text{C}$.
$10^6 \eta$	1758	2463	3538	5230	7348	9829

Tabelle VI. Altes Olivenöl.

$L = 264$ mm; $\Theta = 0,0007418$; $D = 0,6274$ mm; $H = 96,24$ mm;
 $\varrho = 0,928$ bei $15,25^\circ \text{C}$.

t	40	35	30	25	20	$14,9^\circ \text{C}$.
$10^7 \eta$	3585	4322	5555	7005	9305	12175

1) Jamin et Bouty, Cours de phys. 1. (2) p. 108. 1882.

Die gewonnenen Reibungscoefficienten η sind als Ordinaten in Fig. 4 aufgetragen, als Abscissen sind die Temperaturen genommen (1 mm = 0,1°C. und 1 mm = 0,0,5 η).

Hiernach ist die Doppelbrechung für eine und dieselbe Flüssigkeit dem Reibungscoefficienten proportional. Ich zweifle nicht, dass dieses Gesetz ebenso allgemein gültig ist, wie das Proportionalitätsgesetz $\Delta = \alpha \cdot V$, da ich dies auch an den anderen von mir untersuchten Oelen gefunden habe. Hiernach dürfte sowohl die verschiedene Elasticität der Flüssigkeiten, wie auch ihre verschiedene innere Reibung zu berücksichtigen sein.

c) Um endlich den Zusammengang zwischen Δ und V zu untersuchen, jetzt aber bei constanter Temperatur, wurden, da mein Apparat zur Erhaltung einer constanten Temperatur ungeeignet war, die Beobachtungen bei veränderlicher Temperatur (etwa in den Grenzen von 3—4° C.) angestellt und dann mit Hülfe der Tab. III und IV alle Ablesungen auf eine constante Temperatur reducirt.

Tabelle VII. Ricinusöl bei 25° C.

Brechungsexponent $n_D = 1,47804$ bei 25° C. $z = 93$.

V	6,90	8,10	8,33	8,57	8,82	11,77	12,00	13,04	13,64
$10^3 \Delta$	47	52	53	55	57	78	79	83	82
V	20,00	20,83	30,77	35,71	38,46	41,66	55,55		
$10^3 \Delta$	108	113	150	175	181	194	249		

Tabelle VIII. Altes Olivenöl bei 23° C.

Brechungsexponent $n_D = 1,47082$ bei 23° C., $z = 41$.

V	8,11	8,82	9,70	12,50	14,29	15,00	20,00	26,14	29,41
$10^3 \Delta$	13	12	15	19	20	21	25	34	39
V	31,25	35,71	41,66	45,45	50,00	55,55			
$10^3 \Delta$	41	46	54	60	65	73			

In der Fig. 5 dienen als Abscissen die Geschwindigkeiten (1 mm = 0,2 Umdrehungen), als Ordinaten die Gangunterschiede Δ (1 mm = 0,001 λ). Hiernach ist wirklich Δ ungefähr V proportional. Die Abweichungen sind theils von Beobachtungsfehlern, theils vielleicht auch durch die Natur der Erscheinung selbst bedingt. Analoge Fälle finden wir

in ähnlichen Untersuchungen bei festen Körpern nach Wertheim.¹⁾

An diese Mittheilungen möchte ich noch einige besondere Bemerkungen knüpfen.

1) Vor allem hat die Form des Interferenzstreifens einen etwas anderen Charakter, als Hr. Prof. Kundt beschreibt. Bei allen Oelen krümmt sich der Streifen in der Bewegungsrichtung des Cylinders *cc* im Punkte *g* (Fig. 3), sodass es den Anschein hatte, als ob die Geschwindigkeit in der Nähe des unbeweglichen Cylinders *dd* ebenso gross, wie beim bewegten Cylinder *cc* wäre. Die Erklärung dieser Erscheinung fand ich in der Vertheilung der Temperatur in der rotirenden Flüssigkeit. In der That muss in der Nähe des bewegten Cylinders die Flüssigkeit sich stärker erwärmen, als in der Nähe des unbeweglichen, und daher würde der Gangunterschied *A* im ersten Falle kleiner sein, als im zweiten, wenn die Geschwindigkeit *V* bei beiden Cylindern dieselbe wäre. Da dieselben aber verschieden sind, so haben wir das Resultat zweier einander entgegengesetzten mechanischen Wirkungen, welche uns in den Stand setzen, bei der Annahme einer Temperaturdifferenz von 5° C. eine der beobachteten Curve ähnliche zu zeichnen. Eine derartige Curve erhielt ich aus der Gleichung:

$$(5) \quad A = -A\eta \frac{2aV}{b^2 - a^2} \frac{b^2}{r^2},$$

welche Hr. Prof. Kundt²⁾ für diese Doppelbrechung aufgestellt hat; hierin bedeuten *a* und *b* die Radien des inneren (1,75 cm) und äusseren (2,25 cm) Cylinders, *V* die Rotationsgeschwindigkeit des inneren Cylinders, *r* den Radius des betrachteten Flüssigkeitstheilchens zwischen *a* und *b*, *A* einen Proportionalitätsfactor.

2) Aus der Formel erkennt man, von wie grossem Einfluss die verschiedene Entfernung der beiden Cylinder ist. In Wirklichkeit konnte ich mit Hülfe zweier verschiedener äusserer Cylinder in der Entfernung von 5 und 10 mm (d. h.

1) C. Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) 40. p. 217. 1854.

2) Kundt, l. c. p. 119.

$b = a + 5 \text{ mm}$ und $b = a + 10 \text{ mm}$) keinen solchen Unterschied wahrnehmen.

3) Bei dem Ricinusöl erschien der Streifen des Babinet'schen Compensators, wenn die Flüssigkeit in Ruhe war, vollständig schwarz, sobald aber der Cylinder zu rotiren begann, ging er in eine grünliche Farbe über und konnte nur durch Drehung des Analysators *A* (Fig. 1) wieder schwarz gemacht werden. So scheint hier eine Drehung der Polarisationsebene aufzutreten; aber es ist auch möglich, dass wir es mit einer complicirteren Art von Doppelbrechung zu thun haben, als mit der Doppelbrechung des linear polarisirten Strahls. Interessant ist, dass diese Drehung ψ proportional der Geschwindigkeit v und der Temperatur t ist. Nach einigen Messungen betrug bei $V = 4545$ für $t = 24^\circ \text{C}$. $\psi = 17^\circ 42'$.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind hiernach folgende:

1) Die Doppelbrechung des Lichtes in rotirenden Flüssigkeiten ist eine Eigenschaft gewisser Flüssigkeiten, hauptsächlich der Colloide und Oele.

2) Diese Doppelbrechung kann bis jetzt mit keiner der bekannten physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten in eine Beziehung gebracht werden, und die Theorie ist nicht im Stande, das Fehlen derselben bei chemisch reinen Flüssigkeiten zu erklären.

3) Die Richtung der mechanischen, also auch der optischen Axe muss theoretisch einen Winkel von 45° mit der Tangente an dem Radius des betrachteten Theilchens bilden; nach der Erfahrung kann sie einen Winkel von 40 bis 25° bilden.¹⁾

4) Der Sinn der Doppelbrechung hängt von der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit ab, bei der Drehung derselben in der Richtung des Uhrzeigers verschiebt sich der Compensatorstreifen nach links von seiner ursprünglichen Lage und bei der umgekehrten Bewegung nach rechts.

1) Kundt, l. c. p. 119—120 u. 123.

5) Die Doppelbrechung ist eine Function der zwei Parameter der Rotationsgeschwindigkeit V und der Temperatur t .

6) Ist zunächst $t = \text{const.}$, so ist Δ proportional der Rotationsgeschwindigkeit V , d. h. $\Delta = \alpha \cdot V$, wo der Factor α für verschiedene Flüssigkeiten ein anderer ist.

7) Ist $V = \text{const.}$, so ist die Doppelbrechung proportional dem Reibungscoefficienten η , d. h. $\Delta = \beta \cdot \eta$, wobei wiederum der Factor β für verschiedene Flüssigkeiten ein anderer ist.

8) Die Beifügung einer flüssigen Substanz, welche durch Rotation keine Doppelbrechung zeigt, zu einer anderen, welche diese Doppelbrechung besitzt, schwächt den Gangunterschied Δ der letzteren ungemein, obgleich sich ihr Reibungsunterschied η nur äussert wenig ändert.

9) Der Satz 7) ist ein Widerspruch mit dem Schlusse 8), wie auch mit den Versuchen des Hrn. Prof. Kundt und den meinigen über die Abhängigkeit der Doppelbrechung Δ von dem Reibungscoefficienten η .

10) Der Gangunterschied Δ erreicht bei derartigen Versuchen eine nur sehr kleine Grösse, und zwar war das Maximum $0,2487\lambda$ für Ricinusöl und das Minimum $0,0107\lambda$ für Olivenöl mit 5,5 Paraffin; λ ist auf die Wellenlänge des mittleren Theiles des Spectrums bezogen.

11) Der Gangunterschied ist scheinbar von der Wellenlänge unabhängig, d. h. die Dispersion dieser Art von Doppelbrechung ist gering.

12) Den Gesetzen Nr. 4, 5, 7, 8 genügt die Formel (5), welche Hr. Prof. Kundt für diese Art der Doppelbrechung auf Grund der allgemeinen Gleichungen der Hydrodynamik von Stokes¹⁾ gegeben hat. Zur vollständigen Prüfung dieser theoretischen Formel fehlen noch weitere Untersuchungen.

Strassburg-Odessa, den 20. Juni 1888.

1) G. G. Stokes, Mathem. and phys. papers. 1. p. 102. 1880.

**IX. Ueber das Verhältniss der Cauchy'schen
Theorie der Metallreflexion zu der Voigt'schen;
von P. Drude.**

Es ist schon oft bemerkt, dass die Anwendung der Cauchy'schen und Voigt'schen Formeln für Metallreflexion zu den gleichen Resultaten führt. Es muss dies deshalb auffallend erscheinen, weil die beiden Theorien zu Grunde liegenden Annahmen durchaus verschiedene sind. Eine nähere Untersuchung über ihr gegenseitiges Verhältniss zeigt nun Folgendes:

Die allgemeinsten Voigt'schen Formeln¹⁾ für Metallreflexion stimmen nicht mit den Cauchy'schen überein. Für eine gewisse, in den Anwendungen stets gebrauchte und sich als zulässig erwiesene Specialisirung²⁾ der Voigt'schen Formeln gehen dieselben analytisch identisch in die Cauchy'schen über. Macht man noch von einer weiteren Näherung³⁾ Gebrauch, so erhält man angenäherte Cauchy'sche Formeln, wie sie Hr. Quincke⁴⁾ für die relative Verzögerung und das relative Amplitudenverhältniss des senkrecht zu der Einfallsebene polarisirten Lichtes zu dem in derselben polarisirten gegeben hat.

Ich möchte zunächst zeigen, wie die Identität der Formeln beider Theorien schon aus den Annahmen, durch welche den Cauchy'schen Grenzbedingungen⁵⁾ genügt wird, folgt.

Eine Begründung der Cauchy'schen Formeln ist von Beer⁶⁾ und Eisenlohr⁷⁾ gegeben. Da letzterer aber von vornherein speciellere Annahmen über die Amplituden der longitudinalen Wellen macht, welche nicht näher begründet werden, so habe ich mich in der Bezeichnungsweise mehr

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23**, p. 104. 1884.

2) W. Voigt, l. c. p. 120.

3) P. Drude, Gött. Nachr. **11**, p. 284. 1888.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. **128**, p. 551. 1866.

5) A. Cauchy, Compt. rend. **8**, p. 969. 1839.

6) A. Beer, Pogg. Ann. **92**, p. 402. 1854.

7) F. Eisenlohr, Pogg. Ann. **104**, p. 346. 1858.

an Beer angeschlossen, dabei aber complexe Grössen benutzt, da sie die Rechnung erheblich abkürzen und übersichtlicher gestalten.

Es soll vorausgesetzt werden, dass das Medium 0 durchsichtig und isotrop, das Medium 1 absorbirend und isotrop sei. Beide Medien sollen in einer Ebene, der xy -Ebene, aneinander grenzen, die z -Axe, d. h. die Normale der Begrenzungsfläche soll positiv nach dem Medium 1 zu gerechnet werden; die xz -Ebene sei die Einfallsebene. Es mögen im Medium 0 ebene Wellen nach der Grenze hin einfallen. Die Elongationen der Aethertheilchen aus der Ruhelage mögen sein:

in der einfallenden Welle u_e, v_e, w_e ,

in der reflectirten Welle u_r, v_r, w_r ,

in der gebrochenen Welle u_1, v_1, w_1 .

Um den Cauchy'schen Grenzbedingungen zu genügen, muss man noch sogenannte longitudinale Wellen, d. h. Wellen, für die nicht die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

besteht, einführen, sie mögen bezeichnet werden:

als reflectirte Welle mit u_r, v_r, w_r ,

als gebrochene Welle mit u_1, v_1, w_1 .

Es soll zunächst der Fall betrachtet werden, dass die Schwingungen parallel der Einfallsebene stattfinden. Dann ist $v = 0$ zu setzen. Bezeichnet man den reellen Theil einer complexen Grösse A mit $[A]$, so kann man setzen:

$$(1) \left\{ \begin{array}{ll} u_e = \left[\frac{\gamma}{V\alpha^2 + \gamma^2} E_p e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + \gamma z))} \right], & u_r = \left[\frac{-\alpha}{V\alpha^2 + \gamma^2} E_p e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + \gamma z))} \right], \\ u_r = \left[\frac{-\gamma}{V\alpha^2 + \gamma^2} R_p e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x - \gamma z))} \right], & u_1 = \left[\frac{-\alpha}{V\alpha^2 + \gamma^2} R_p e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x - \gamma z))} \right], \\ u_r = \left[-i\gamma e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + i\gamma z))} \right], & u_1 = \left[\delta e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + i\gamma z))} \right], \\ u_1 = \left[D_p e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + \gamma_1 z))} \right], & u_1 = \left[D_p' e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x + \gamma_1 z))} \right], \\ u_1 = \left[-i\gamma' e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x - i\gamma' z))} \right], & u_1 = \left[\delta' e^{\frac{i}{\tau}(t - (\alpha x - i\gamma' z))} \right]. \end{array} \right.$$

Dabei bedeutet $i = \sqrt{-1}$, $\tau = 2\pi/T$, wo T die Schwingungsdauer bezeichnet; t, α, γ, c, c' sind reelle Grössen, $E_p, R_p, D_p, D'_p, \gamma_1, \xi, \xi', \beta, \beta'$ sind complexe Grössen. Die Ausdrücke für die longitudinalen Wellen sind nach Beer¹⁾ gebildet, nur mit dem Unterschiede, dass ξ, ξ', β, β' hier complex angenommen sind, während sie bei Beer reell sind. Es wird sich aber zeigen, dass die hier getroffene Verfügung, falls man keine weitere Annahme über E_p macht, nothwendig ist, um den Grenzgleichungen zu genügen. Es ist E_p auch als complex angenommen, d. h. es soll elliptisch polarisirtes Licht einfallen.

Werden die Werthe, welche u, w , resp. $\partial u / \partial x, \partial u / \partial z, \partial w / \partial x, \dots$ an der Grenzfläche $z = 0$ annehmen, durch $u, w, \partial \bar{u} / \partial x$ etc. bezeichnet, so sind die Cauchy'schen Grenzbedingungen folgende:

$$(2) \quad \begin{cases} \bar{u}_e + \bar{u}_r + \bar{u}_t = \bar{u}_1 + \bar{u}_i, & \bar{w}_e + \bar{w}_r + \bar{w}_t = \bar{w}_1 + \bar{w}_i, \\ \frac{\partial (u_e + u_r + u_t)}{\partial z} = \frac{\partial (u_1 + u_i)}{\partial z}, & \frac{\partial (w_e + w_r + w_t)}{\partial z} = \frac{\partial (w_1 + w_i)}{\partial z}. \end{cases}$$

Setzt man in diese Gleichungen die Werthe für u, w, u, w aus den Gleichungen (1) ein und berücksichtigt, dass die Grenzbedingungen (2) für alle Werthe der Zeit t stattfinden müssen, so folgt:

$$(3) \quad \begin{cases} (E_p - R_p) \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = D_p + i(\xi - \xi'), \\ (E_p + R_p) \frac{-\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = D'_p - (\beta - \beta'), \\ (E_p + R_p) \frac{\gamma^2}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = \gamma_1 D_p - (c\xi + c'\xi'), \\ (E_p - R_p) \frac{\alpha\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = -\gamma_1 D'_p + i(c\beta + c'\beta'). \end{cases}$$

Jede dieser Gleichungen ist zweien äquivalent, da sie sowohl für die reellen, wie für die imaginären Theile bestehen müssen.

Durch Elimination von E_p, R_p, D_p gewinnt man aus (3) folgende Gleichung:

1) A. Beer, l. c. p. 405.

$$\begin{vmatrix} 0, & 1, & \gamma, & -i(\xi - \xi') \\ -\alpha, & 0, & \alpha, & -D'_p + \beta - \beta' \\ \gamma^2, & \gamma_1, & -\gamma^2, & c\xi + c'\xi' \\ 0, & 0, & \alpha\gamma, & \gamma_1 D'_p - i(c\beta + c'\beta') \end{vmatrix} = 0.$$

Die Entwicklung der Determinante gibt:

$$(4) \begin{cases} \alpha(c\xi + c'\xi') + \gamma^2(\beta - \beta') + i\gamma_1(\alpha(\xi - \xi') - (c\beta + c'\beta')) \\ + (\gamma_1^2 - \gamma^2) D'_p = 0. \end{cases}$$

Multipliziert man die erste der Gleichungen (3) mit α und subtrahirt davon die vierte, so entsteht:

$$(5) \quad \alpha D_p + \gamma_1 D'_p = i[\alpha(\xi - \xi') - (c\beta + c'\beta')],$$

subtrahirt man von der dritten die zweite, nachdem man sie mit α multiplicirt hat, so entsteht:

$$(6) \quad (E_p + R_p) \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2} = \gamma_1 D_p - \alpha D'_p + \alpha(\beta - \beta') - (c\xi + c'\xi').$$

Nimmt man nun an, dass zwischen den Verhältnissen der ξ , ξ' , β , β' folgende zwei Gleichungen bestehen:

$$(7) \quad \alpha(\xi - \xi') = c\beta + c'\beta', \quad c\xi + c'\xi' = \alpha(\beta - \beta'),$$

so kann man nach der Gl. (5) setzen:

$$D_p = \frac{\gamma_1}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}} A_p, \quad D'_p = \frac{-\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}} A_p.$$

Die Gl. (6) und die erste der Gleichungen (3) werden so:

$$(8) \quad \begin{cases} (E_p + R_p) \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2} = A_p \sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}, \\ (E_p - R_p) \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = A_p \frac{\gamma_1}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}} + i(\xi - \xi'). \end{cases}$$

Nach Gl. (4) muss ausserdem sein:

$$(9) \quad c\xi + c'\xi' = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \gamma^2} \cdot \frac{\gamma_1^2 - \gamma^2}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}} A_p.$$

Hieraus folgt, dass ξ , ξ' , β , β' complex sein müssen (cf. p. 510).

Nach Cauchy hat man nun zu setzen:

$$(10) \quad \begin{cases} \xi = \alpha \frac{K}{K'} \sigma, & \xi' = \alpha \frac{K}{K'} \sigma, \\ \beta = \sqrt{K^2 + \alpha^2} \cdot \frac{K'}{K} \sigma, & \beta' = -\sqrt{K'^2 + \alpha^2} \cdot \frac{K}{K'} \sigma, \\ c = \sqrt{K^2 + \alpha^2}, & c' = \sqrt{K'^2 + \alpha^2}. \end{cases}$$

Hier sollen K , K' reell sein, σ bestimmt sich aus Gl. (9).

Diese Werthe für ξ , ξ' , β , β' erfüllen in der That die Gleichungen

chungen (7), und es sind so die Cauchy'schen Grenzbedingungen in der Form der Gleichungen (8) gewonnen.

Hierbei sei wohl bemerkt, dass diese Form durchaus nicht durch die Bedingung erhalten ist, dass die vier Grenzbedingungen (2) miteinander verträglich sein sollen, letzteres spricht sich nur in der Gl. (4) aus, welche über die Verhältnisse der Grössen $\varepsilon, \varepsilon', \beta, \beta'$ untereinander gar nichts aussagt, sondern sie nur mit D_p oder mit E_p , d. h. der Amplitude des einfallenden Lichtes verknüpft. Man kann der Gl. (4) durch Werthe der $\varepsilon, \varepsilon', \beta, \beta'$ genügen, die sehr verschiedene Formen der Grenzbedingungen hervorrufen. Um gerade die Form (8) zu gewinnen, muss man über die gegenseitigen Verhältnisse der $\varepsilon, \varepsilon', \beta, \beta'$ noch die Annahmen (7) machen. Durch diese letzteren Gleichungen werden die drei gegenseitigen Verhältnisse noch nicht bestimmt, sodass die Cauchy'schen Formen (10) hieraus noch nicht mit Nothwendigkeit abgeleitet werden können. Schliesslich sei bemerkt, dass die Gleichungen (7) auch nicht aus irgend welchen Differentialgleichungen der Bewegung des Aethers hergeleitet werden können. Es können nämlich aus ihnen wohl das Verhältniss $\varepsilon : \beta = V_1$ als Function gewisser Constanten des eines Mediums, und $\varepsilon' : \beta' = V_2$ als Function gewisser Constanten des anderen Mediums abgeleitet werden. Da aber diese Constanten voneinander unabhängig sind, so kann nie eine Gleichung gewonnen werden, die V_1 mit V_2 verbindet. Die Gleichungen (7) sprechen aber eine solche aus, denn wollte man dieselben in zwei Gleichungssysteme spalten, von denen das eine sich nur auf das erste, das andere sich nur auf das zweite Medium bezieht, d. h. in die Gleichungen:

$$\alpha \varepsilon = c \beta, \quad -\alpha \varepsilon' = c' \beta', \quad c \varepsilon = \alpha \beta, \quad c' \varepsilon' = -\alpha \beta',$$

so würde hieraus folgen:

$$\alpha^2 = c^2 = c'^2,$$

was anderen Annahmen widerspricht.

Die Beer'sche Ableitung¹⁾ der verschwindenden Strahlen aus den Differentialgleichungen bezieht sich in der That nur auf die Extinctionscoëfficienten c, c' , während für ε und β nur

1) A. Beer, Pogg. Ann. 92. p. 522. 1854.

die eine Relation $\epsilon \xi = \alpha \zeta$ gewonnen wird¹⁾, mit Hülfe deren man die Gleichungen (7) noch nicht herleiten kann.

Ich wende mich nun zu dem Falle, dass die Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene stattfinden. Hier sind die Verhältnisse einfacher, da keine longitudinalen Strahlen eingeführt werden können und auch nicht nothwendig sind, um die Grenzbedingungen miteinander verträglich zu machen. Setzt man:

$$v_e = \left[E_s e^{\frac{i}{\tau} (t - (\alpha x + \gamma z))} \right], \quad v_r = \left[R_s e^{\frac{i}{\tau} (t - (\alpha x - \gamma z))} \right],$$

$$v_1 = \left[A_s e^{\frac{i}{\tau} (t - (\alpha x + \gamma_1 z))} \right],$$

so erhält man durch die Grenzbedingungen:

$$\bar{v}_e + \bar{v}_r = \bar{v}_1, \quad \frac{\partial (\bar{v}_e + \bar{v}_r)}{\partial z} = \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial z}$$

die Gleichungen:

$$E_s + R_s = A_s, \quad \gamma (E_s - R_s) = \gamma_1 A_s.$$

Aus diesen und den Gleichungen (8) können die allgemeinen Cauchy'schen Gleichungen für Metallreflexion abgeleitet werden. Sie enthalten auch als speciellen Fall den in sich, dass das Medium 1 durchsichtig sei; dann wird γ_1 reell, aus den letzten Formeln folgt, dass bei reellem E_s , d. h. linear polarisirtem einfallenden Lichte R_s und A reell werden, d. h. für diese Componenten keine Verzögerung eintritt, dass dies aber der Fall ist bei den Componenten R_p und A_p , da diese nach Formel (8) bei reellem E_p complex werden. Es gibt dies bekanntlich die Cauchy'sche Erklärung der elliptischen Polarisation, wie sie von Jamin bei Reflexion an durchsichtigen Medien entdeckt ist.

Die Grösse der in diesem Falle gültigen Ellipticität hängt von der Grösse von $\xi - \xi'$ ab, wie Formel (8) lehrt. Cauchy macht nun die Annahme, dass bei Metallen die hierher rührende Verzögerung unmerklich ist gegen die durch die Absorption des Metalles hervorgerufene. Er setzt deshalb:

$$K = K',$$

dann wird in der That: $\xi = \xi'$.

1) A. Beer, l. c. p. 528.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXV.

Es ist wohl zu beachten, dass diese letzte Bedingung keineswegs mit der Annahme identisch ist, dass die sogenannten Extinctionscoëfficienten c, c' der longitudinalen Strahlen sehr gross seien. Sind sie beide unendlich gross, so muss man noch die Annahme $c:c' = -1$ machen, um den Einfluss dieser Strahlen auf die Verhältnisse der Amplituden E_p, D_p, R_p zu vernichten.

Macht man diese Annahme, so gelten also nach Cauchy folgende Formeln:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} (E_p + R_p) \sqrt{\alpha^2 + \gamma^2} = A_p \sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}, \\ (E_p - R_p) \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}} = A_p \frac{\gamma_1}{\sqrt{\alpha^2 + \gamma_1^2}}, \\ E_s + R_s = A_s, \quad (E_s - R_s) \gamma = A_s \gamma_1. \end{array} \right.$$

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Voigt'schen Grenzbedingungen in complexer Form entwickelt. In den dort angewandten Bezeichnungen ist für isotrope absorbirende Mittel zu setzen:

$$A_1^o = \frac{E_p}{D_o}, \quad A_2^e = \frac{E_s}{D_s}, \quad \frac{A_1^o}{A_3^o} = \frac{E_p}{R_p}, \quad \frac{A_2^e}{A_4^e} = \frac{E_s}{R_s},$$

$$\sin \varphi = \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}}, \quad \sin \chi = \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}}, \quad \alpha = \frac{\mu^2 + \pi^2}{\mu^2 + \pi_1^2}.$$

Die dortige Formel (51) ergibt daher:

$$(11') \quad \left\{ \begin{array}{l} E_s + R_s = D_s, \quad (E_s - R_s) \pi = D_s \pi \frac{\mu^2 + \pi^2}{\mu^2 + \pi_1^2}, \\ (E_p + R_p) \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}} = D_p \frac{\mu}{\sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}}, \\ (E_p - R_p) \frac{\pi}{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}} = D_p \frac{\pi_1}{\sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}}. \end{array} \right.$$

Das Formelsystem (11) geht nun identisch in das Formelsystem (11') über, wenn in (11) an Stelle der Grössen:

$$E_s, R_s, A_s, E_p, R_p, A_p, \alpha, \gamma, \gamma_1$$

resp. gesetzt wird:

$$E_p, R_p, D_p \frac{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}}{\sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}}, \quad E_s, R_s, D_s \frac{\sqrt{\mu^2 + \pi^2}}{\sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}}, \quad \mu, \pi, \pi_1.$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 613. 1887. Formel 51.

Die Vertauschung der Indices s und p hat hier dieselbe Bedeutung, wie sie bei durchsichtigen Mitteln die Verknüpfung der Fresnel'schen mit der Neumann'schen Lichttheorie ergibt. Das Auftreten des Factors $\sqrt{\mu^2 + \pi^2} / \sqrt{\mu^2 + \pi_1^2}$ bei D_p und D_s bedeutet, dass das Maass der Lichtintensität in dem Medium 1, d. h. der Factor, mit dem das Quadrat der Amplitude multiplicirt werden muss, um die Intensität zu erhalten, nach beiden Theorien ein verschiedenes ist. Es erklärt sich dies für durchsichtige Mittel bekanntlich durch die verschiedenen Annahmen Fresnel's und Neumann's hinsichtlich Elasticität und Dichtigkeit des Aethers. Dieser Factor hat übrigens auf die in praxi wohl fast nur vorkommenden Probleme, wo die von einem beliebigen Medium reflectirte oder durch ein solches hindurchgegangene Lichtintensität als Function der ursprünglich einfallenden Intensität zu bestimmen ist, keinen Einfluss.

Zum Nachweis der Identität der Formeln (11) und (11') ist nur noch nöthig zu zeigen, dass γ_1 dieselbe Function von α und γ ist, wie π_1 von μ und π .

Um uns an die Beer'sche Bezeichnungsweise anzulehnen, ist zu setzen:

$$\alpha = \frac{\sin \varphi}{\omega} = \frac{\sin r}{\omega_1}.$$

$$\gamma = \frac{\cos \varphi}{\omega}, \quad \gamma_1 = \frac{\cos r}{\omega_1} - i \frac{d\lambda_1}{2\pi\omega_1}.$$

Hier bedeutet φ den Einfallswinkel, r den Brechungswinkel; ω, ω_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Setzt man:

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \nu, \quad \frac{d\lambda}{2\pi} = \frac{d\lambda_1}{2\pi} \nu = \sigma,$$

so bezeichnet ν den Brechungsindex, σ den Absorptionscoefficienten. Dieselben sind vom Einfallswinkel φ abhängig. Bezeichnen n und s die Werthe derselben für $\varphi = 0$, so setzt Cauchy:

$$(12) \quad \nu^2 - \sigma^2 = n^2 - s^2, \quad \nu \sigma \cos r = ns.$$

n entspricht dem Voigt'schen Brechungsindex n , während s dem Absorptionscoefficienten $n\kappa$ der Voigt'schen Theorie entspricht. Denn dort¹⁾ ist der Exponent von e :

1) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 109. 1884.

$\frac{-\pi z}{i\omega_1} = \frac{-2\pi z}{\lambda_1} z$, während er nach Cauchy ist: $-dz = \frac{-2\pi z}{\lambda_1 n} z$.¹⁾

Multiplirt man die zweite der Gleichungen (12) mit $2i$ und subtrahirt sie von der ersten, so erhält man die Gleichung:

$$v^2 \sin^2 r + v^2 \left(\cos r - \frac{ia}{v} \right)^2 = (n - is)^2,$$

oder, da $v = \omega : \omega_1$ ist:

$$(13) \quad \frac{\sin^2 r}{\omega_1^2} + \left(\frac{\cos r}{\omega_1} - i \frac{d\lambda_1}{2\pi\omega_1} \right)^2 = \alpha^2 + \gamma_1^2 = C,$$

wo C eine vom Einfallswinkel unabhängige complexe Grösse ist. Ganz dieselbe Gleichung, wie hier für α und γ_1 , besteht nun nach der Voigt'schen Theorie für μ und π_1 ²⁾, sodass die Identität der sich aus beiden Theorien ergebenden Formeln erwiesen ist.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die specielle Form von v und σ von der Gl. (13) aus gewonnen ist. Da bei absorbirenden Medien in den Amplituden der Aethertheilchen Exponentialfunctionen mit reellen Exponenten als Factoren auftreten müssen, so kann man dies aus den Differentialgleichungen der Bewegung der Aethertheilchen dadurch herleiten, dass man den Brechungsindex, d. h. die in den Differentialgleichungen auftretenden Coëfficienten complex annimmt. Man erhält dann die Gl. (13). Diesen Weg schlagen auch Eisenlohr³⁾ und Beer⁴⁾ bei der Herleitung der Cauchy'schen Formeln ein.

Ebenso sind vielleicht die speciellen Formen für die

1) Es ergibt sich hieraus, dass die das Metall charakterisirende Absorptionsconstante s/n und nicht s ist. s muss also kleiner werden, wenn es berechnet wird aus der Reflexion in einer Substanz von grösseren Brechungsexponenten. Daher trifft die Bemerkung Hrn. Wüllner's (Exper. Phys. 2. p. 556. IV. Aufl. 1883), dass die Quincke'schen Beobachtungen in Wasser, Terpentinöl etc. nicht mit der Theorie stimmten, für κ_0 wenigstens (κ_0 entspricht hier s) nicht zu. Berechnet man $\kappa_0 : n_0$, wo n_0 der Brechungsexponent der Flüssigkeit ist, so erhält man Werthe, die nahezu mit den Quincke'schen Beobachtungen übereinstimmen.

2) P. Drude, l. c. p. 613. Formel 50.

3) F. Eisenlohr, Pogg. Ann. 104. p. 369. 1858.

4) A. Beer, Pogg. Ann. 92. p. 402. 1854.

Amplituden der longitudinalen Wellen, die, wie wir sahen (cf. p. 512), weder aus den Differentialgleichungen der Bewegung, noch aus den Grenzbedingungen herzuleiten sind, von Cauchy deshalb gewählt, um direct die Fresnel'schen Gleichungen nur mit darin auftretenden complexen Grössen zu erhalten.

Nimmt man diese Entstehung der Cauchy'schen Formeln an, so ist der Weg gerade umgekehrt zu dem, den die Voigt'sche Theorie gegangen ist.

Hr. Voigt¹⁾ stellt zunächst nach Principien der Mechanik die Differentialgleichungen der Bewegung auf und die Grenzbedingungen. Erst nachträglich²⁾ hat sich gezeigt, dass durch eine gewisse, sich bis jetzt als gültig erwiesene Specialisirung die Neumann'schen für durchsichtige Medien gültigen Formeln in derselben Form auch auf absorbirende anwendbar sind, wenn man complexe Grössen einführt und deren Bedeutung geeignet definirt.

Da die aus den beiden Theorien sich ergebenden letzten Formeln complicirt sind, und ihre Identität nicht sofort zu sehen ist, so will ich letztere noch direct nachweisen. Entsprechend dem p. 515 Gesagten sind die Cauchy'schen Formeln, welche sich auf die Schwingungen senkrecht und parallel der Einfallsebene beziehen, zu vertauschen, um den Anschluss an die Voigt'sche Theorie zu gewinnen.

Setzt man nun:

$$\frac{R_p}{E_p} = \operatorname{tg} \psi_p e^{i\Delta_p}, \quad \frac{R_s}{E_s} = \operatorname{tg} \psi_s e^{i\Delta_s}, \quad \frac{R_s}{R_p} = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta},$$

so bedeuten $\operatorname{tg} \psi$ die sogenannten Schwächungsverhältnisse, Δ die Verzögerungen, und es ist für $E_s = E_p$, d. h. für unter dem Azimuth 45° polarisirtes einfallendes Licht:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\operatorname{tg} \psi_s}{\operatorname{tg} \psi_p}, \quad \Delta = \Delta_s - \Delta_p.$$

Nach der Cauchy'schen Theorie ist dann³⁾:

1) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 104. 1884.

2) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 584. 1887.

3) A. Cauchy, Compt. rend. 8. p. 560. 1839 u. 26. p. 87. 1848; A. Beer, l. c. p. 410; Wüllner, Exper. Phys. 2. p. 536. 4. Aufl. 1883.

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \cos 2\psi_p &= \frac{\cos q \sqrt{v^2 - \sin^2 q}}{\cos^2 q - \sin^2 q + v^2 + \sigma^2} = \frac{2U \cos q \cos u}{\cos^2 q + U^2}, \\ \operatorname{tg} A_p &= \frac{2\sigma \cos q}{1 - (v^2 + \sigma^2)} = \frac{2U \cos q \sin u}{\cos^2 q - U^2}, \end{aligned} \right.$$

wenn man U und u definiert durch:

$$U \sin u = \sigma, \quad U \cos u = v \cos r.$$

U und u sind mit den n und x , resp. a und a' ¹⁾ der Voigt'schen Theorie verknüpft durch die Gleichungen:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} U^2 \sin 2u &= 2n^2 x = \frac{a'}{a^2 + a'^2}, \\ U^2 \cos 2u &= n^2 (1 - x^2) - \sin^2 q = \frac{a}{a^2 + a'^2} - \sin^2 q, \\ \text{d. h. } U^2 e^{-2iu} &= \frac{1}{a} - \sin^2 q, \quad \text{für } a = a + ia'. \end{aligned} \right.$$

Führt man nun noch den Hülfswinkel p ein, definiert durch:

$$\operatorname{tg} p = \frac{\cos q}{U},$$

so wird nach (14):

$$\cos 2\psi_p = \cos u \cdot \sin 2p, \quad \operatorname{tg} A_p = \sin u \cdot \operatorname{tg} 2p.$$

Setzt man nun:

$$\frac{1 - \frac{R_p}{E_p}}{1 + \frac{R_p}{E_p}} = \operatorname{tg} P_p \cdot e^{-iQ_p}, \quad \text{so wird:}^2)$$

$$(16) \quad \cos 2\psi_p = \cos Q_p \sin 2P_p, \quad \operatorname{tg} A_p = \sin Q_p \operatorname{tg} 2P_p.$$

Wir haben nur zu zeigen, dass hier P und Q identisch sind mit p und u . Bildet man nun nach der Voigt'schen Theorie R_p/E_p ³⁾, so erhält man:

$$\operatorname{tg} P_p e^{-iQ_p} = \frac{\cos q}{\sqrt{\frac{1}{a} - \sin^2 q}}.$$

Aus Formel (15) folgt daher, dass p mit P , u mit $-Q$ identisch ist, und da es auf das Vorzeichen nicht ankommt, (vorausgesetzt, dass man ein Zeichen consequent durchführt),

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 616. 1887.

2) l. c. p. 612.

3) l. c. p. 613; hier ist E_p und E_s mit anderem Zeichen genommen.

so ist die Uebereinstimmung für ψ_p und Δ_p nach beiden Theorien erwiesen.

Bilden wir nun die entsprechenden Formeln für ψ und Δ . Aus der Voigt'schen Theorie folgt¹⁾:

$$\frac{1 - \frac{R_s}{R_p}}{1 + \frac{R_s}{R_p}} = \frac{1}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \sqrt{\frac{1}{\alpha} - \sin^2 \varphi} = \frac{1}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} U \cdot e^{-i u},$$

und da auch hier für ψ und Δ eine analoge Gleichung gilt wie (16), so folgt:

$$(17) \quad \begin{cases} \cos 2\psi = \cos u \cdot \sin \left(2 \arctg \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{U} \right), \\ \operatorname{ctg} \Delta = -\sin u \cdot \operatorname{tg} \left(2 \arctg \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{U} \right). \end{cases}$$

Dies ist aber, abgesehen vom Vorzeichen von u , dieselbe Formel, wie sie aus der Cauchy'schen Theorie abgeleitet wird.²⁾

Da die Identität der Formeln für ψ_p , Δ_p , ψ , Δ erwiesen ist, so folgt daraus auch die für ψ_s , Δ_s .

Für den Haupteinfallswinkel φ ist $\Delta = \frac{1}{2}\pi$, d. h.:

$$\bar{U} = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi, \quad 2\bar{\psi} = \bar{u}.$$

Nimmt man nun an, wie es Quincke³⁾ thut, dass u und U vom Einfallswinkel unabhängig seien, so erhält man die Formeln:

$$(18) \quad \begin{cases} \cos 2\psi = \cos 2\bar{\psi} \sin \left(2 \arctg \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \right), \\ \operatorname{tg} \Delta = \sin 2\bar{\psi} \operatorname{tg} \left(2 \arctg \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \right). \end{cases}$$

Wie sich aus (15) ergibt, ist die Quincke'sche Annahme und damit die Formeln (18) zulässig, wenn α , d. h. der Modull von α , nämlich $\sqrt{a^2 + a'^2}$, klein gegen 1 ist. Ich habe früher⁴⁾ Formeln für dieselbe Annäherung entwickelt, und es zeigt sich in der That, dass die dortigen Formeln identisch mit den Formeln (18) sind.

Es folgt aus Formel (18), dass das Minimum von ψ sich

1) P. Drude, l. c. p. 613. 614. Formel 52. 53.

2) Wüllner, Exper. Phys. 2. p. 549. 1883.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 551. 1866.

4) P. Drude, Gött. Nachr. 11. p. 284. 1888.

zu $\bar{\psi}$ ergibt. Dies ist nicht mehr der Fall, wenn man die strengen Formeln benutzt. Es ist: ¹⁾

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right]_{\varphi = \bar{\varphi}} = \sin 4 \bar{\psi} \operatorname{ctg}^3 \bar{\varphi}.$$

Setzt man hier für $\bar{\varphi}$ und $\bar{\psi}$ Näherungswerthe ²⁾, so erhält man:

$$\left[\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right]_{\varphi = \bar{\varphi}} = \frac{2x}{n^2(1+x^2)^{3/2}}.$$

Bei den meisten Metallen ist dies eine sehr kleine Grösse (z. B. bei Stahl ³⁾ für $n = 2,5$, $x = 1,3$ zu 0,014, sodass die Abweichung von der Regel Brewster's, dass ψ zu einem Minimum für den Haupteinfallswinkel wird, unmerklich wird.

Ich stelle im Folgenden die Formeln für ψ und Δ zusammen. Sie sind auf dem von mir früher ⁴⁾ angewandten Wege gewonnen, nur dass an Stelle der Constanten a, a' , hier n und x substituirt sind, weil diese directe physikalische Bedeutung haben, während allerdings die Formeln dadurch nicht einfacher gestaltet werden.

Es ist allgemein:

(19) $\cos 2P = \cos Q \sin 2P$, $\operatorname{tg} \Delta = \sin Q \operatorname{tg} 2P$,
die P und Q sind für die drei Fälle (Index p , Index s und kein Index) verschieden, ihre Werthe sind folgende:

Strenge Formeln:

$$(20) \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} P_p = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{n^4(1+x^2)^2 - 2n^2(1-x^2)\sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi}}, \\ \operatorname{tg} 2Q_p = \frac{-2n^2x}{n^2(1-x^2) - \sin^2 \varphi}, \\ \operatorname{tg} P_s = \frac{\cos \varphi n^2(1+x^2)}{\sqrt{n^4(1+x^2)^2 - 2n^2(1-x^2)\sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi}}, \\ \operatorname{tg} 2Q_s = \frac{2x(n^2(1+x^2)^2 - 2\sin^2 \varphi(1-x^2))}{n^2(1+x^2)^2(1-x^2) - \sin^2 \varphi(1-6x^2+x^4)}, \\ \operatorname{tg} P = \frac{\sqrt{n^4(1+x^2)^2 - 2n^2(1-x^2)\sin^2 \varphi + \sin^4 \varphi}}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}, \\ \operatorname{tg} 2Q = \frac{2n^2x}{n^2(1-x^2) - \sin^2 \varphi}. \end{array} \right.$$

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 614. 1887.

2) P. Drude Gött. Nachr. 11. p. 287. 1888.

3) R. Hennig, Gött. Nachr. 13. p. 377. 1887.

4) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 612. 613. 1887.

Setzt man voraus, dass $1/(n^4(1+x^2)^2)$ gegen 1 zu vernachlässigen ist, und in gewisser Annäherung auch $1/(n^2(1+x^2))$ (cf. p. 519), so erhält man folgende, für die Anwendung meist genügende

Näherungsformeln:

$$(21) \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} P_{p_1} = \frac{\cos \varphi}{n \sqrt{1+x^2}}, \quad \operatorname{tg} P_{p_2} = \operatorname{tg} P_{p_1} \left(1 + \frac{1}{2n^2} \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} \right), \\ \operatorname{tg} Q_{p_1} = -x, \quad \operatorname{tg} Q_{p_2} = -x \left(1 + \frac{1}{n^2} \frac{1}{(1+x^2)} \right), \\ \operatorname{tg} P_{s_1} = \cos \varphi n \sqrt{1+x^2}, \quad \operatorname{tg} P_{s_2} = \operatorname{tg} P_{s_1} \left(1 + \frac{1}{2n^2} \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} \right), \\ \operatorname{tg} Q_{s_1} = x, \quad \operatorname{tg} Q_{s_2} = x \left(1 - \frac{1}{n^2} \frac{1}{(1+x^2)} \right), \\ \operatorname{tg} P_1 = \frac{n \sqrt{1+x^2}}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}, \quad \operatorname{tg} P_2 = \operatorname{tg} P_1 \left(1 - \frac{1}{2n^2} \cdot \frac{1-x^2}{(1+x^2)^2} \right), \\ \operatorname{tg} Q_1 = x, \quad \operatorname{tg} Q_2 = x \left(1 + \frac{1}{n^2} \frac{1}{(1+x^2)} \right). \end{array} \right. \quad 1)$$

Hier bezeichnen die mit den Indices 1 und 2 unterschiedenen Grössen (z. B. P_1 und P_2) Grenzwerte, zwischen denen die wahren Werthe (P) liegen und nach dem Schema zu bilden sind:

$$P = P_1 + (P_2 - P_1) \sin^2 \varphi.$$

Es ist ψ_p , ψ_s , ψ beständig positiv, Δ_p negativ, Δ_s und Δ positiv zu nehmen. Bei streifender Incidenz, d. h. $\varphi = \frac{1}{2}\pi$, sind alle $\psi = \frac{1}{2}\pi$, alle $\Delta = 0$.

Die Formeln dienen zur Berechnung der ψ und Δ aus den optischen Constanten. Um letztere umgekehrt aus den Beobachtungen zu berechnen, dienen die Gött. Nachr. 11. p. 284. 1888 gegebenen Formeln. Es sind dort nur das relative Azimuth ψ und die relative Verzögerung Δ berücksichtigt, weil dieselben bequemer zu beobachten sind, als die absoluten Azimuthe, resp. Verzögerungen ψ_p , ψ_s , Δ_p , Δ_s .

Wird die Reflexion anstatt in Luft in Flüssigkeit vom Brechungsexponenten n_0 beobachtet, so ist in den Formeln (20). (21) n/n_0 für n zu substituieren, während x ungeändert bleibt.

1) Die vier letzten Formeln sind schon in Gött. Nachr. 11. p. 286. 1888 gegeben.

Ich gebe schliesslich noch die Formeln für D_0 und D_1 an, beschränke mich aber nur auf den ersten Grenzwert, da die Formeln hier complicirter sind. Setzt man:

$$(22) \quad \frac{D_p}{E_p} = \operatorname{tg} \psi^{(p)} e^{i\delta^{(p)}}, \quad \frac{D_s}{E_s} = \operatorname{tg} \psi^{(s)} e^{i\delta^{(s)}}, \quad \frac{D_0}{E_0} = \operatorname{tg} \psi^{(0)} e^{i\delta^{(0)}},$$

so erhält man folgende Näherungsformeln:

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} \psi^{(p)} &= \frac{2n\sqrt{1+x^2}\cos\varphi}{\sqrt{n^2(1+x^2)+2n\cos\varphi+\cos^2\varphi}}, \\ \operatorname{tg} \delta^{(p)} &= -\frac{x\cos\varphi}{n(1+x^2)+\cos\varphi}, \\ \operatorname{tg} \psi^{(s)} &= \frac{2n\sqrt{1+x^2}\cos\varphi}{\sqrt{1+2n\cos\varphi+n^2(1+x^2)\cos^2\varphi}}, \\ \operatorname{tg} \delta^{(s)} &= \frac{-x}{1+n(1+x^2)\cos\varphi}, \\ \operatorname{tg} \psi^{(0)} &= \frac{\sqrt{n^2(1+x^2)\cos^2\varphi+2n\cos\varphi\sin^2\varphi+\sin^4\varphi}}{n\sqrt{1+x^2}}, \\ \operatorname{tg} \delta^{(0)} &= \frac{x\sin^2\varphi}{1+n(1+x^2)\cos\varphi}. \end{aligned} \right.$$

Wenn man berücksichtigt, dass die Intensität des einfallenden Lichtes gleich der Summe der Intensität des reflectirten und gebrochenen Lichtes, letzteres gemessen unmittelbar an der Grenzfläche, sein muss, so erhält man, wenn man $\sin\chi = \sqrt{\alpha}\sin\varphi$ setzt, und mit χ' den zu χ conjugirten Werth bezeichnet, folgende Verhältnisse für die Intensitäten des einfallenden, reflectirten und gebrochenen Lichtes:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} (E_p^2 + E_p'^2) : (R_p^2 + R_p'^2) : (D_p^2 + D_p'^2) &= \frac{\sin(\chi + \chi')^2}{\sin 2\varphi}, \\ (E_s^2 + E_s'^2) : (R_s^2 + R_s'^2) : (D_s^2 + D_s'^2) &= \frac{\sin 2\chi + \sin 2\chi'}{2\sin 2\varphi}. \end{aligned} \right.$$

Es ist hier auffallend und bildet zu den für durchsichtige Medien gültigen Formeln einen Gegensatz, dass der Factor von $D^2 + D'^2$ verschieden ist für die parallel und

1) P. Drude, Wied. Ann. 32. p. 613. 1887.

2) Es ist $E = E + iE$, $R = R + iR$, $D = D + iD$ gesetzt.

senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Componente. Es hängt dies damit zusammen, dass die Aetherbewegung in beiden Fällen eine verschiedene ist, im ersten Falle ist sie elliptisch und nicht rein transversal, im zweiten geradlinig transversal.

Wendet man auf die Formeln (24) die bekannte Näherung an, so ergibt sich für den ersten Grenzwertb gemeinsam für p und s :

$$(E^2 + E'^2) : (R^2 + R'^2) : (D^2 + D'^2) \cdot \frac{1}{n(1 + \kappa^2) \cos \varphi},$$

die zweiten Grenzwertb werden:

$$(25) \left\{ \begin{aligned} (E_p^2 + E_p'^2) : (R_p^2 + R_p'^2) : (D_p^2 + D_p'^2) &\cdot \frac{1}{n(1 + \kappa^2) \cos \varphi} \left(1 - \frac{1}{2n^2(1 + \kappa^2)} \right), \\ (E_s^2 + E_s'^2) : (R_s^2 + R_s'^2) : (D_s^2 + D_s'^2) &\cdot \frac{1}{n(1 + \kappa^2) \cos \varphi} \left(1 - \frac{1 - 3\kappa^2}{2n^2(1 + \kappa^2)^2} \right). \end{aligned} \right.$$

In Verbindung mit den Formeln (23) wird das Verhältniss der Intensitäten des gebrochenen und des einfallenden Lichtes als erster Grenzwertb:

$$(26) \left\{ \begin{aligned} \left[\frac{J_D}{J_E} \right]_p &= \frac{4n \cos \varphi}{n^2(1 + \kappa^2) + 2n \cos \varphi + \cos^2 \varphi}, \\ \left[\frac{J_D}{J_E} \right]_s &= \frac{4n \cos \varphi}{n^2(1 + \kappa^2) \cos^2 \varphi + 2n \cos \varphi + 1}. \end{aligned} \right.$$

Die Formeln zeigen, dass die Intensität des gebrochenen Lichtes, welches senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, stets grösser ist, als die des in derselben polarisirten; nur für senkrechte, resp. streifende Incidens werden sie gleich, nämlich 1 oder 0. Umgekehrt ist das Verhältniss bekanntlich für die reflectirte Intensität.

Göttingen, im Juli 1888.

X. Theorie des Lichtes für bewegte Medien; von W. Voigt.

(Fortsetzung von p. 396.)

IV. Ich gehe nunmehr zu den allgemeinsten Formeln für zweiaxige Krystalle über, die jetzt, nachdem durch die speciellen Betrachtungen Relationen zwischen der grossen Zahl der ursprünglichen Constanten aufgestellt sind, nicht mehr allzugrosse Schwierigkeiten bieten. Hier muss aber wieder der Fall Neumann und Fresnel geschieden werden; ich beschränke mich, um nicht zu ausführlich zu werden, auf den ersteren, da ja die Neumann'sche Anschauung durch die ganze entwickelte Theorie als die wahrscheinlichere erscheint.¹⁾

In den Formeln (36) sind also die Verfügungen (35_b), (37_b), (42_b) einzuführen, und da die ersteren beiden die Grössen A und D , E , F bereits in Parallele bringen, führen wir die weiteren Relationen ein, die jenen Parallelismus vervollständigen:

(47) $D_{11} = D_2 + D_3 - D_1$, $E_{22} = D_3 + D_1 - D_2$, $F_{33} = D_1 + D_2 - D_3$,
und vollkommen entsprechen den früheren Gleichungen:

$A_{11} = A_2 + A_3 - A_1$, $A_{22} = A_3 + A_1 - A_2$, $A_{33} = A_1 + A_2 - A_3$.
Hierdurch wird das System (36) auf folgende Form gebracht:

$$(48) \left\{ \begin{array}{l} e\mu = a[A_2 + A_3 + \omega \Omega_e(D_2 + D_3) - K] \\ \quad + b\omega \frac{D_1 - D_3}{2} (\Omega_y \mu - \Omega_x \nu) + c\omega \frac{D_1 - D_3}{2} (\Omega_z \mu - \Omega_x \pi), \\ e\nu = b[A_3 + A_1 + \omega \Omega_e(D_3 + D_1) - K] \\ \quad + c\omega \frac{D_2 - D_3}{2} (\Omega_z \nu - \Omega_y \pi) + a\omega \frac{D_2 - D_1}{2} (\Omega_x \nu - \Omega_y \mu), \\ e\pi = c[A_1 + A_2 + \omega \Omega_e(D_1 + D_2) - K] \\ \quad + a\omega \frac{D_3 - D_1}{2} (\Omega_x \pi - \Omega_z \mu) + b\omega \frac{D_3 - D_2}{2} (\Omega_y \pi - \Omega_z \nu), \end{array} \right.$$

worin bedeutet:

$$K = M\omega^2 + (A_1\mu^2 + A_2\nu^2 + A_3\pi^2) + \omega(D_1\Omega_x\mu + D_2\Omega_y\nu + D_3\Omega_z\pi).$$

1) Wie bei ruhenden Krystallen, so ist auch bei bewegten die Ableitung der Fresnel'schen Gleichungen erheblich einfacher als die der Neumann'schen.

Multipliziert man diese Gleichungen mit a , b , c und addirt, so erhält man:

$$\begin{aligned} 0 &= (A_2 + A_3) a^2 + (A_3 + A_1) b^2 + (A_1 + A_2) c^2 \\ &+ \omega \Omega_e [(D_2 + D_3) a^2 + (D_3 + D_1) b^2 + (D_1 + D_2) c^2] - K \\ &+ \omega [ab(D_1 - D_2)(\Omega_y \mu - \Omega_x \nu) + bc(D_2 - D_3)(\Omega_z \nu - \Omega_y \pi) \\ &+ ca(D_3 - D_1)(\Omega_x \pi - \Omega_z \mu)]. \end{aligned}$$

Dabei sind μ , ν , π die Richtungs cosinus der Wellennormale ϱ , und a , b , c die der Schwingungsrichtung s ; führt man noch α , β , γ als diejenigen einer Richtung σ ein, welche normal zu ϱ und s steht, und zwar so, dass das System ϱ , σ , s mit X , Y , Z zur Deckung gebracht werden kann, so ist:

$$a = b\pi - c\nu, \quad \beta = c\mu - a\pi, \quad \gamma = a\nu - b\mu, \quad \text{und:}$$

$$(49) \begin{cases} \Omega_x = \Omega_a \alpha + \Omega_s a + \Omega_e \mu, & \Omega_y = \Omega_a \beta + \Omega_s b + \Omega_e \nu, \\ \Omega_z = \Omega_a \gamma + \Omega_s c + \Omega_e \pi, \\ \Omega_z \nu - \Omega_y \pi = \Omega_a a - \Omega_s \alpha, & \Omega_x \pi - \Omega_z \mu = \Omega_a b - \Omega_s \beta, \\ \Omega_y \mu - \Omega_x \nu = \Omega_a c - \Omega_s \gamma, \end{cases}$$

falls Ω_s und Ω_a in demselben Sinne gerechnet werden, wie Ω_e . Die Einführung dieser Werthe gibt das überraschend einfache Resultat:

$$(50) \begin{cases} M\omega^2 = A_1 \alpha^2 + A_2 \beta^2 + A_3 \gamma^2 + \omega \Omega_e (D_1 \alpha^2 + D_2 \beta^2 + D_3 \gamma^2) \\ \quad - \omega \Omega_a (D_1 \alpha \mu + D_2 \beta \nu + D_3 \gamma \pi), \end{cases}$$

oder in der früheren Ausdrucksweise:

$$(51) \begin{cases} \omega^2 = \omega_x{}^2 \alpha^2 + \omega_y{}^2 \beta^2 + \omega_z{}^2 \gamma^2 + 2\omega \Omega_e (k_x \alpha^2 + k_y \beta^2 + k_z \gamma^2) \\ \quad - 2\omega \Omega_a (k_x \alpha \mu + k_y \beta \nu + k_z \gamma \pi), \end{cases}$$

welches für die ordinäre und extraordinäre Welle gilt, jenachdem der der einen oder der anderen entsprechende Werth α , β , γ eingesetzt wird. Für $\Omega = 0$ folgt daraus ein eleganter Werth von ω für ruhende Krystalle:

$$(40') \quad M\omega^2 = A_1 \alpha^2 + A_2 \beta^2 + A_3 \gamma^2.$$

Diese völlig strenge Formel (50) ergibt das merkwürdige Resultat, dass der Einfluss der Translation auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Krystallen ausschliesslich durch die Componenten von Ω nach der Richtung der Wellennormale ϱ und der zu dieser und der Schwingungsrichtung s normalen Richtung σ geschieht. Die Richtung σ , die in der Neumann's-

schen Theorie der Krystalloptik eine so wichtige Rolle spielt, hat also bei bewegten Medien ebenfalls ihre Bedeutung.

Da ihr in der Fresnel'schen Theorie die Richtung s der Schwingung selbst entspricht, so kann man für diese sogleich das Resultat schreiben:

$$\omega^2 = \omega_x^{\circ 2} a^2 + \omega_y^{\circ 2} b^2 + \omega_z^{\circ 2} c^2 + 2\omega\Omega_e(k_x a^2 + k_y b^2 + k_z c^2) - 2\omega\Omega_e(k_x a\mu + k_y b\nu + k_z c\pi).$$

Dasselbe setzt die Verfügungen:

$$D_{11} = D_1, \quad D_{22} = D_2, \quad D_{33} = D_3$$

voraus, welche den Relationen:

$$A_{11} = A_1, \quad A_{22} = A_2, \quad A_{33} = A_3$$

parallel gehen.

Ueber die Schwingungsrichtung s und die zu ihr normale σ gilt ebenfalls ein einfacher Satz.

Multiplicirt man nämlich die drei Gleichungen (48) resp. mit α , β , γ und addirt, so folgt:

$$(52) \quad \begin{cases} 0 = (A_1 + \omega\Omega_e D_1)a\alpha + (A_2 + \omega\Omega_e D_2)b\beta + (A_3 + \omega\Omega_e D_3)c\gamma \\ -\frac{\omega\Omega_e}{2}(D_1 a\mu + D_2 b\nu + D_3 c\pi) - \frac{\omega\Omega_e}{2}(D_1 \alpha\mu + D_2 \beta\nu + D_3 \gamma\pi). \end{cases}$$

Setzt man hierin $\Omega = 0$, so hat man die Gleichung, die im ruhenden Krystall in Verbindung mit:

$$\begin{aligned} \mu\alpha^\circ + \nu\beta^\circ + \pi\gamma^\circ &= 0, & \mu\alpha^\circ + \nu b^\circ + \pi c^\circ &= 0 \\ \alpha^{\circ 2} + \beta^{\circ 2} + \gamma^{\circ 2} &= 1, & \alpha^{\circ 2} + b^{\circ 2} + c^{\circ 2} &= 1 \\ \alpha^\circ\alpha^\circ + b^\circ\beta^\circ + c^\circ\gamma^\circ &= 0 \end{aligned}$$

die Richtungen σ und s bestimmt¹⁾:

$$(52') \quad 0 = A_1\alpha^\circ\alpha^\circ + A_2b^\circ\beta^\circ + A_3c^\circ\gamma^\circ.$$

Da letztere symmetrisch in Bezug auf $\alpha^\circ, b^\circ, c^\circ$ und $\alpha^\circ, \beta^\circ, \gamma^\circ$ ist, zeigt sie, dass für die eine Welle s in dieselbe Richtung fällt, wie für die andere σ , und umgekehrt. Die Gleichung (52) ergibt, dass dies für bewegte Krystalle nicht mehr allgemein stattfindet, denn da ω bei der Vertauschung von α, β, γ mit a, b, c sich nach (50) ändert, so ist sie in α, β, γ und a, b, c nicht symmetrisch. Betrachtet man indessen, wie vielfach geschieht, die Unterschiede der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in einem ruhenden Krystall als eine Grösse erster

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 895. 1883.

Ordnung gegen diese selbst, so ist der Einfluss der Translation auf die Winkel beider Schwingungsrichtungen zweiter Ordnung.

Fällt die Richtung der Translation in die Wellennormale und dreht sich mit ihr — ein leicht praktisch realisirbarer Fall —, so vereinfachen sich die Formeln (50) und (52) in der bemerkenswerthen Weise, dass nur Ω_x und somit Ω ausschliesslich in den drei Verbindungen:

$$A_1 + \omega \Omega_x D_1, \quad A_2 + \omega \Omega_x D_2, \quad A_3 + \omega \Omega_x D_3$$

auftritt, und die Gleichungen dabei die Form, welche sie bei ruhenden Krystallen besitzen, ungeändert beibehalten. Es werden in diesem Falle durch die Translation also nur die Hauptgeschwindigkeiten $\omega_x^{\circ 2} = A_1/M$, $\omega_y^{\circ 2} = A_2/M$, $\omega_z^{\circ 2} = A_3/M$ geändert, die Wellenfläche bleibt der Fresnel'schen bis auf zweite Ordnung exclusive gleich, und zwar mit demselben Werth des Winkels zwischen den optischen Axen.

Bei beliebiger Richtung der Translation compliciren sich die Verhältnisse. Um eine klare Anschauung der durch die Bewegung eingetretenen Veränderungen zu erhalten, beschränken wir uns hinsichtlich Ω auf die erste Ordnung und nennen den Zuwachs, den eine beliebige Function φ durch die Translation erleidet:

$$\varphi - \varphi^{\circ} = \delta \varphi,$$

der obere Index $^{\circ}$ bezeichnet hier, wie stets in dieser Abhandlung, den dem Ruhezustand entsprechenden Werth.

Es folgt dann aus (51) sogleich:

$$(53) \quad \delta \omega = \Omega_x (k_x \alpha^2 + k_y \beta^2 + k_z \gamma^2) - \Omega_x (k_x \alpha \mu + k_y \beta \nu + k_z \gamma \pi)$$

als Zuwachs der Geschwindigkeit durch die Bewegung.

Um die Aenderung der Lage der optischen Axen zu bestimmen, wollen wir die Eigenschaft benutzen, dass gegen Wellenebenen, die sich ihnen parallel fortpflanzen, die Krystalle sich verhalten wie isotrope Medien, d. h. für jede Schwingungsrichtung dieselbe Geschwindigkeit ω ergeben müssen.

Diesen Gedanken zu verfolgen gehen wir von der Gleichung (50) aus und drücken in ihr α , β , γ in einer Weise aus, die gestattet, bequem die Richtung σ um die Richtung ρ

zu drehen, und setzen danach ω unabhängig von dieser Drehung.

Dies erstere geschieht, wenn wir einführen:

$$(54) \begin{cases} \alpha = -\frac{1}{x}(\pi\mu \cos \vartheta + \nu \sin \vartheta), & \beta = -\frac{1}{x}(\pi\nu \cos \vartheta - \mu \sin \vartheta), \\ \gamma = +x \cos \vartheta, & \text{wobei } x^2 = \mu^2 + \nu^2 \text{ ist.} \end{cases}$$

Hierdurch ist nämlich erfüllt:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \text{ und } \mu\alpha + \nu\beta + \pi\gamma = 0,$$

und dabei bezeichnet ϑ den Winkel, um welchen die durch ρ und σ gelegte Ebene in der Richtung von der X - zur Y -Axe gedreht werden muss, um in die Z -Axe zu fallen.

Diese Werthe sind nun in die Gleichung (50) einzusetzen, welche dadurch die Form gewinnt:

$$M\omega^2 = F \cos^2 \vartheta + G \sin^2 \vartheta + H \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Damit dieselbe ein von ϑ unabhängiges ω gebe, muss sein:

$$F = G, \quad H = 0.$$

Diese beiden Gleichungen, welche die Lage der optischen Axen bestimmen, schreiben wir mit Hülfe der Abkürzungen:

$$(55) \begin{cases} K_1 = A_1 + \omega D_1 (\Omega_y - \Omega_x \mu), & K_2 = A_2 + \omega D_3 (\Omega_y - \Omega_y \nu), \\ K_3 = A_3 + \omega D_3 (\Omega_y - \Omega_x \pi) \end{cases}$$

folgendermassen:

$$(56) \begin{cases} K_1 \pi^2 \mu^2 + K_2 \pi^2 \nu^2 + K_3 (\mu^2 + \nu^2)^2 - \pi \omega \{ \Omega_x \pi \mu [D_2 \nu^2 - D_3 (\mu^2 + \nu^2)] \\ \quad + \Omega_y \pi \nu [D_1 \mu^2 - D_3 (\mu^2 + \nu^2)] - \Omega_z (\mu^2 + \nu^2) (D_1 \mu^2 + D_2 \nu^2) \} \\ = K_1 \nu^2 + K_2 \mu^2 + \omega \nu \mu (\Omega_x \nu D_2 + \Omega_y \mu D_1) \\ (K_2 - K_1) 2 \mu \nu \pi = \omega \{ \Omega_x \pi \nu [D_3 (\mu^2 + \nu^2) + D_2 (\mu^2 - \nu^2)] \\ \quad - \Omega_y \pi \mu [D_3 (\mu^2 + \nu^2) + D_1 (\nu^2 - \mu^2)] + \Omega_z \mu \nu (\mu^2 + \nu^2) (D_1 - D_2) \}. \end{cases}$$

Vorstehende noch vollkommen strenge Formeln wollen wir nur in erster Näherung behandeln, indem wir in die Glieder, die mit Ω proportional sind, den Werth $\nu = 0$ einführen, der sich bei ruhenden Krystallen unter der Voraussetzung, dass $A_3 > A_2 > A_1$ ist, ergibt, die entsprechenden μ und π seien wie früher durch μ^0 und π^0 bezeichnet; zugleich ist in den nicht in Ω multiplicirten Gliedern ν^2 neben μ^2 , π^2 oder 1 zu vernachlässigen. Hieraus folgt, da sich μ^2 in der ersten Gleichung herausheben lässt:

$$(56^a) \begin{cases} K_1 \pi^2 + K_3 \mu^2 + \omega^0 \mu^0 \pi^0 (\Omega_x \pi^0 D_3 + \Omega_z \mu^0 D_1) = K_2 \\ (K_2 - K_1) 2 \nu = \omega^0 \mu^0 \Omega_y (D_1 - D_3); \end{cases}$$

ω° ist dabei der Werth der Geschwindigkeit in der Richtung der optischen Axen im ruhenden Krystall.

Durch Einführung der Werthe der K_h gibt die erste Formel unter Rücksicht darauf, dass $\Omega_e = \Omega_x \mu^\circ + \Omega_z \pi^\circ$ ist:

$$(57) \quad \begin{cases} \pi^2 = \frac{A_2 - A_3 + \omega^\circ [\Omega_x \mu^\circ (D_2 - D_3) + \Omega_z \pi^\circ (D_2 - D_1)]}{A_1 - A_3}, \text{ oder:} \\ \mu^2 = \frac{A_1 - A_2 + \omega^\circ [\Omega_x \mu^\circ (D_3 - D_2) + \Omega_z \pi^\circ (D_1 - D_2)]}{A_1 - A_3}. \end{cases}$$

Ferner wird die zweite Gleichung in erster Näherung:

$$(58) \quad v = \frac{\mu^{\circ 2} \omega^\circ \Omega_y (D_1 - D_3)}{2(A_2 - A_1)},$$

oder in Rücksicht auf das aus der letzten Formel (57) folgende:

$$(58') \quad \mu^{\circ 2} = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_3} \quad \text{auch:} \quad v = \frac{\omega^\circ \Omega_y (D_1 - D_3)}{2(A_3 - A_1)}.$$

Für die Discussion heben wir hervor, dass nach den schon benutzten Werthen von $D_h = 2M(n_h^2 - 1)/n_h^2$:

$$\frac{D_1 - D_3}{A_3 - A_1} > 0, \quad \frac{D_1 - D_2}{A_3 - A_2} > 0, \quad \frac{D_2 - D_3}{A_3 - A_1} > 0$$

ist. Ferner bemerken wir, dass die Gleichungen in Ω_x , Ω_y , Ω_z linear sind, und sich daher die Zuwachse $\delta_x \mu$ von μ infolge von Ω_x , $\delta_y \nu$ von ν infolge von Ω_y , $\delta_z \pi$ von π infolge von Ω_z einzeln behandeln und schliesslich summiren lassen. So erhalten wir die einfachen Formeln:

$$(59) \quad \begin{cases} \delta_x \mu = \omega^\circ \frac{\Omega_x (D_2 - D_3)}{2(A_3 - A_1)}, & \delta_z \pi = \omega^\circ \frac{\Omega_z (D_1 - D_2)}{2(A_3 - A_1)}, \\ \delta_y \nu = \omega^\circ \frac{\Omega_y (D_1 - D_3)}{2(A_3 - A_1)}. \end{cases}$$

Dabei ist wegen $\mu^2 + \pi^2 = 1$, $\delta_z \mu^2 = -\delta_z \pi^2$, $\delta_x \pi^2 = -\delta_x \mu^2$, und nach (57) und (58) $\delta_y \mu = \delta_y \pi = \delta_x \nu = \delta_z \nu = 0$.

Diese Formeln enthalten ein sehr merkwürdiges Resultat. Wie bei isotropen Medien die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in entgegengesetzten Richtungen durch die Translation verschieden modificirt werden, so werden bei zweiaxigen Krystallen durch dieselbe Ursache die beiden Hälften der optischen Axen verschieden verschoben, sodass also nunmehr vier statt zwei Richtungen zu unterscheiden sind.

Der Inhalt obiger Formeln lässt sich folgendermassen formuliren.

Durch eine positive Componente Ω_z werden die nach $+X$ liegenden Hälften der optischen Axen einander symmetrisch genähert, die nach $-X$ liegenden voneinander entfernt; Analoges wirkt eine positive Componente Ω_z in Bezug auf die Z -Axe. Eine positive Componente Ω_y neigt sämtliche vier Axenhälften um den gleichen Winkel nach der $+Y$ Seite hin. Als den Winkel der optischen Axen 2η betrachtet man gewöhnlich denjenigen, innerhalb dessen die Z -Axe des Coordinatensystems (das oben definirt ist) sich befindet. Es ist dann:

$$\pi = \cos \eta, \quad \delta \pi = -\sin \eta^\circ \delta \eta = \frac{\omega^\circ \Omega_z (D_1 - D_2)}{2(A_3 - A_1)},$$

während $\sin^2 \eta^\circ = (A_1 - A_2)/(A_1 - A_3)$ ist. Man erhält also:

$$(59') \quad \delta \eta = \frac{\omega^\circ \Omega_z (D_2 - D_1)}{2\sqrt{(A_1 - A_2)(A_1 - A_3)}}.$$

Setzt man hierin den durch die Beobachtung, wie sich zeigen wird, gegebenen Werth $D_h/2M = (n_h^2 - 1)/n_h^2$, während $A_h/M = \omega_h^{\circ 2}$ ist, so gibt dies:

$$(59'') \quad \delta \eta = \frac{\omega^\circ \Omega_z}{v^2} \cdot \sin \eta^\circ,$$

unter v die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether verstanden. Es wäre hiernach ein Einfluss von nachweisbarer Grösse am ersten zu erwarten, wenn man einen Krystall mit der Halbirungslinie des möglichst grossen stumpfen Winkels der optischen Axen in die Translationsrichtung bringt. Das Maximum des Einflusses auf 2η ist, für Ω_z die Geschwindigkeit der Erde um die Sonne gesetzt, etwa $13''$; zwei Messungen, an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen der Erdbahn angestellt, müssten also, falls der Aether von der Erdbewegung unabhängig wäre, um $26''$ differiren.

Für optisch einaxige Krystalle (die Hauptaxe wieder in der Z -Axe angenommen) folgt wegen $D_1 = D_2$:

$$\delta_x \mu = \frac{\omega^\circ \Omega_z (D_1 - D_3)}{2(A_3 - A_1)}, \quad \delta_y v = \frac{\omega^\circ \Omega_y (D_1 - D_3)}{2(A_3 - A_1)},$$

also verschoben sich die beiden Hälften der optischen Axe in dem Hauptschnitt, welcher Ω enthält.

Während hiernach die Aenderung der optischen Axen in einer leicht übersichtlichen Weise stattfindet, geschieht die Drehung der Polarisationssebene durch die Translation in complicirter Art.

Zieht man von Formel (52) ab die Formel (52'), welche für den ruhenden Krystall gilt, so erhält man bei Beschränkung auf erste Ordnung:

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= A_1(a^\circ \delta \alpha + \alpha^\circ \delta a) + A_2(b^\circ \delta \beta + \beta^\circ \delta b) + A_3(c^\circ \delta \gamma + \gamma^\circ \delta c) \\ &\quad + \omega \Omega_e (D_1 a^\circ \alpha^\circ + D_2 b^\circ \beta^\circ + D_3 c^\circ \gamma^\circ) \\ &\quad - \frac{\omega \Omega_e}{2} (D_1 a^\circ \mu + D_2 b^\circ \nu + D_3 c^\circ \pi) \\ &\quad - \frac{\omega \Omega_s}{2} (D_1 \alpha^\circ \mu + D_2 \beta^\circ \nu + D_3 \gamma^\circ \pi). \end{aligned} \right.$$

Hierin drücken wir α , β , γ und a , b , c durch den oben definirten Winkel ϑ aus, indem wir zu den Gleichungen (54) noch hinzunehmen:

$$(61) \quad \left\{ \begin{aligned} a &= -\frac{1}{x} (\pi \mu \sin \vartheta - \nu \cos \vartheta), \\ b &= -\frac{1}{x} (\pi \nu \sin \vartheta + \mu \cos \vartheta), \\ c &= +x \sin \vartheta, \text{ wobei wieder } x^2 = \mu^2 + \nu^2 \text{ ist.} \end{aligned} \right.$$

Aus beiden Systemen folgt:

$$(62) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \alpha &= -a \delta \vartheta, & \delta \beta &= -b \delta \vartheta, & \delta \gamma &= -c \delta \vartheta, \\ \delta a &= +\alpha \delta \vartheta, & \delta b &= +\beta \delta \vartheta, & \delta c &= +\gamma \delta \vartheta, \end{aligned} \right.$$

also zur Bestimmung von $\delta \vartheta$, der Drehung der Schwingungsrichtungen, die Formel:

$$(63) \quad \left\{ \delta \vartheta = \frac{\omega^\circ}{2} \cdot \frac{2 \Omega_e (D_1 a^\circ \alpha^\circ + D_2 b^\circ \beta^\circ + D_3 c^\circ \gamma^\circ) - \Omega_s (D_1 a^\circ \mu + D_2 b^\circ \nu + D_3 \gamma^\circ \pi)}{A_1 (a^{\circ 2} - \alpha^{\circ 2}) + A_2 (b^{\circ 2} - \beta^{\circ 2}) + A_3 (c^{\circ 2} - \gamma^{\circ 2})} \right.$$

Hierbei lässt sich nach (50') der Nenner in der einfacheren Form schreiben:

$$\pm M (\omega_2^{\circ 2} - \omega_1^{\circ 2}),$$

falls ω_2° und ω_1° im ruhenden Krystall die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden parallel fortschreitenden Wellen sind, denn in erster Näherung ist die Richtung s für die

eine Welle identisch mit der Richtung σ für die andere. Das obere Zeichen gilt für $\delta\vartheta_1$, das untere für $\delta\vartheta_2$, darunter verstanden die Drehung der ersten oder zweiten Welle. Wir behalten indess die obige Form als unmissverständlicher bei.

Der Zähler vereinfacht sich durch Einführung der Werthe Ω_x , Ω_y , Ω_z nach (49); man erhält so:

$$(63') \quad \delta\vartheta = \frac{\omega^0}{2} \cdot \frac{\Omega_x(b^0c^0 - \beta^0\gamma^0)(D_2 - D_3) + \Omega_y(c^0a^0 - \gamma^0\alpha^0)(D_3 - D_1) + \Omega_z(a^0b^0 - \alpha^0\beta^0)(D_1 - D_2)}{A_1(\alpha^{02} - \alpha^{02}) + A_2(b^{02} - \beta^{02}) + A_3(c^{02} - \gamma^{02})}.$$

Durch Zerlegung in die drei mit Ω_x , Ω_y , Ω_z proportionalen Theile findet man die Wirkungen der drei Componenten von Ω gesondert; z. B. gibt sich:

$$\delta_x\vartheta = \frac{\omega^0\Omega_x(b^0c^0 - \beta^0\gamma^0)(D_2 - D_3)}{2[A_1(\alpha^{02} - \alpha^{02}) + A_2(b^{02} - \beta^{02}) + A_3(c^{02} - \gamma^{02})]}.$$

Die Resultate sind nicht so einfach, da sich die Differenzen $b^0c^0 - \beta^0\gamma^0$ etc. nur umständlich durch die direct gegebenen Grössen μ , ν , π ausdrücken lassen. Man wird, um eine Vorstellung von dem Vorzeichen der einzelnen Glieder zu erhalten, am besten thun, die Grenzen zu bestimmen, längs deren die Ausdrücke verschwinden. Der Nenner, der nur in der Richtung der optischen Axen verschwindet, kann dabei ausser Betracht bleiben.

So ist z. B. $\delta_x\vartheta = 0$ für $b^0c^0 = \beta^0\gamma^0 = 0$ d. h. für $b^0 = \gamma^0 = 0$ oder $c^0 = \beta^0 = 0$.

Es sind also die XY - und die XZ -Ebene jedenfalls Grenzen der genannten Art, und nach der Symmetrie ist zu ersehen, dass sie die einzigen sind. Es wird also die von der Componente Ω_x herrührende Drehung beim Umgang um die X -Axe zweimal positiv, zweimal negativ.

Einfacher werden diese Verhältnisse bei den optisch einaxigen Krystallen. Dort ist, falls wieder die Z - zur Hauptaxe gewählt wird, $A_1 = A_2$, $D_1 = D_2$; überdies kann man das Coordinatensystem ohne Beschränkung so legen dass die XZ -Ebene die Geschwindigkeit Ω enthält, also $\Omega_x = 0$, $\Omega_y = \Omega_z$ ist. Daraus folgt:

$$(64) \quad \delta \vartheta = \frac{\omega^o \Omega_n (c^o a^o - \gamma^o \alpha^o) (D_3 - D_1)}{2 (c^o{}^2 - \gamma^o{}^2) (A_3 - A_1)}.$$

Es wirkt hier also nur die Componente normal zur optischen Axe.

Für die ordinäre Welle ist:

$$\gamma_o^o = 0, \quad c_o^o a_o^o = -\mu\pi, \quad c_o^o{}^2 = 1 - \pi^2, \quad \text{also:}$$

$$(64') \quad \delta \vartheta_o = \frac{\omega_o^o \Omega_n \mu \pi}{2 (1 - \pi^2)} \cdot \frac{D_3 - D_1}{A_1 - A_3};$$

für die extraordinäre ist:

$$c_e^o = 0, \quad \gamma_e^o \alpha_e^o = -\mu\pi, \quad \gamma_e^o{}^2 = 1 - \pi^2,$$

$$(64'') \quad \delta \vartheta_e = \frac{\omega_e^o \Omega_n \mu \pi}{2 (1 - \pi^2)} \cdot \frac{D_3 - D_1}{A_1 - A_3}.$$

Nach dem früheren Werth $D_h/2M = (n_h^2 - 1)/n_h^2$ ist:

$$(D_3 - D_1)/2(A_1 - A_3) = 1/v^2,$$

wenn v die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether bedeutet. Es wird dann also:

$$(65) \quad \delta \vartheta_o = \frac{\omega_o^o \Omega_n}{v^2} \cdot \frac{\mu \pi}{1 - \pi^2}, \quad \delta \vartheta_e = \frac{\omega_e^o \Omega_n}{v^2} \cdot \frac{\mu \pi}{1 - \pi^2},$$

d. h. positiv, wenn die Projection der Wellennormale auf die XZ-Ebene zwischen die $+X$ - und $+Z$ -, sowie zwischen die $-X$ - und $-Z$ -Axe, negativ, wenn sie in die dazwischen liegenden Quadranten fällt.

Die absolute Drehung der Polarisationsebene durch die Translation ist nach diesen Schlussformeln nicht von der Stärke der Doppelbrechung abhängig, sondern nur die Differenz der Drehungen in beiden Wellen; auf die Drehung selbst wirkt nur die Grösse des Brechungscoefficienten $v/\omega = n$ ein; ihr Werth beträgt, wenn man für Ω_n die Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn um die Sonne setzt, etwa $6''$, ein schwerlich je der Beobachtung zugänglicher Betrag.

Alle die vorstehenden allgemeinen Folgerungen fliessen aus den Grundformeln (50) und (52) mit grosser Leichtigkeit, und dadurch ist gerechtfertigt, dass wir dieselben an die Spitze gestellt haben, obgleich sie für die directe Anwendung auf specielle Fälle, z. B. bestimmte Lagen der Wellen-

normalen den Nachtheil bieten, dass sie die nicht direct gegebenen α, β, γ und a, b, c neben μ, ν, π enthalten. Deshalb soll schliesslich die für speciellere Anwendungen bequemere Formel mitgetheilt werden, welche ω nur durch die direct gegebenen Grössen darstellt; man erhält sie, indem man aus den Gleichungen (48) $a/e, b/e, c/e$ methodisch eliminirt. Das Resultat ist nach einer umständlichen Reduction (wie sie durch die Neumann'schen Constantenwerthe sich ergibt) folgendermassen zu schreiben.

Man setze abgekürzt:

$$A_1 + \Omega_2 D_1 - M\omega^2 = I_1, \quad \omega \frac{D_2}{2} - \frac{D_3}{2} (\Omega_2 \nu - \Omega_3 \pi) = i_1$$

und ebenso die hieraus durch cyclische Vertauschung folgenden Ausdrücke; dann gilt:

$$(66) \quad \begin{cases} \mu^2 (I_2 I_3 - i_1^2) + \nu^2 (I_3 I_1 - i_2^2) + \pi^2 (I_1 I_2 - i_3^2) \\ + 2\nu\pi (I_1 i_1 + i_2 i_3) + 2\pi\mu (I_2 i_2 + i_3 i_1) + 2\mu\nu (I_3 i_3 + i_1 i_2) = 0. \end{cases}$$

Die Grössen i_h verschwinden nach (49), wenn Ω_2 und Ω_3 gleich Null ist; liegt also die Translation in der Wellennormale, so gilt:

$$(67) \quad \frac{\mu^2}{I_1} + \frac{\nu^2}{I_2} + \frac{\pi^2}{I_3} = 0.$$

Im allgemeinen ist die Formel (66) nur schwer discutabel; sie gestattet z. B. nicht einmal für die Hauptebenen die Sonderung der beiden Wurzeln für ω in rationaler Form.

Beschränkt man sich auf die erste Ordnung, so kann man schreiben, indem man in der consequent durchgeführten Weise unter I_h° den Ausdruck $A_h - M\omega^2$ versteht:

$$(68) \quad \begin{cases} 0 = \mu^2 I_2^\circ I_3^\circ + \nu^2 I_3^\circ I_1^\circ + \pi^2 I_1^\circ I_2^\circ \\ + \omega \{ \Omega_2 \mu [D_2 (I_3^\circ + \pi^2 (I_1^\circ - I_3^\circ)) + D_3 (I_2^\circ + \nu^2 (I_1^\circ - I_2^\circ))] \\ + \Omega_3 \nu [D_3 (I_1^\circ + \mu^2 (I_2^\circ - I_1^\circ)) + D_1 (I_3^\circ + \pi^2 (I_2^\circ - I_3^\circ))] \\ + \Omega_1 \pi [D_1 (I_2^\circ + \nu^2 (I_3^\circ - I_2^\circ)) + D_2 (I_1^\circ + \mu^2 (I_3^\circ - I_1^\circ))] \}. \end{cases}$$

Setzt man hierin $I_1 = I_2, D_1 = D_2$, so gelangt man zu der Formel (45') für einaxige Krystalle zurück.

Der Uebergang zur Gleichung der Wellenoberfläche bietet keine Schwierigkeit, mag aber, als umständlich, hier unterbleiben.

V. Die Erscheinungen, welche zu einer Prüfung unserer Theorie zu verwenden sind, werden, da wir nicht innerhalb eines anderen Mediums als Luft beobachten können, jederzeit durch Reflexionen und Brechungen an der Grenze zwischen Luft (oder, was für unsere Zwecke dasselbe ist, zwischen freiem Aether) und dem bewegten Körper complicirt sein. Es ist daher, um die Discussion vorhandener Beobachtungen durchzuführen, nothwendig, zunächst die Modification der Reflexions- und Brechungsgesetze zu erörtern, die in durchaus verschiedener Weise stattfindet, jenachdem man annimmt, dass der Aether an der fortschreitenden Bewegung der Körper Theil nimmt oder nicht. Wir behalten natürlich unsere Hypothese von der Ruhe des Aethers gegen das Coordinatensystem bei.

Ist die Grenze des bewegten Körpers parallel der XY -Ebene, so werden die Grenzbedingungen der Elasticitätstheorie, auf die ich hier noch nicht eingehe, verlangen dass gewisse Functionen der Verschiebungen u, v, w für die beiden Medien zu jeder Zeit in der Grenze, d. h. für $z = z_0 + \Omega_z t$, gleiche Werthe annehmen. Da die von der Zeit abhängigen Ausdrücke in den u, v, w die Form:

$$\frac{1}{T} \left(t - \frac{x \sin \varphi + z \cos \varphi}{\omega} \right)$$

haben, worin T die Schwingungsdauer, φ den Winkel der Wellennormale gegen das ins zweite Medium hinein positiv gerechnete Einfallslot bezeichnet, so werden die Grenzbedingungen ergeben, dass (falls man einfallende, reflectirte und gebrochene Welle durch die Indices e, r, d unterscheidet) sein muss:

$$(69) \quad \begin{cases} \frac{1}{T_e} \left(1 - \frac{\Omega_z \cos \varphi_e}{\omega_e} \right) = \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{\Omega_z \cos \varphi_r}{\omega_r} \right) = \frac{1}{T_d} \left(1 - \frac{\Omega_z \cos \varphi_d}{\omega_d} \right), \\ \frac{\sin \varphi_e}{T_e \omega_e} = \frac{\sin \varphi_r}{T_r \omega_r} = \frac{\sin \varphi_d}{T_d \omega_d}. \end{cases}$$

Hieraus folgt durch Elimination der Schwingungsdauern, falls man allgemeiner die Componente von Ω nach dem Einfallslot Ω_n nennt:

$$(69) \quad \frac{\sin \varphi_e}{\omega_e - \Omega_n \cos \varphi_e} = \frac{\sin \varphi_r}{\omega_r - \Omega_n \cos \varphi_r} = \frac{\sin \varphi_d}{\omega_d - \Omega_n \cos \varphi_d}.$$

Bei den meisten Anwendungen werde ich mich auf die erste Annäherung beschränken und, indem ich den Unterschied der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im ruhenden und im bewegten Zustand:

$$\omega - \omega^0 = \Delta \omega$$

setze, und auch die Winkel φ durch die dem Zustand der Ruhe entsprechenden φ^0 ausdrücke nach dem Schema:

$$\varphi = \varphi^0 + \delta \varphi,$$

der obigen Formel die folgende Gestalt geben:

$$(70) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\delta \varphi_e \cos \varphi_e^0}{\omega_e^0} + \frac{\Omega_n \cos \varphi_e^0 - \Delta \omega_e}{\omega_e^{02}} \sin \varphi_e^0 \\ & = \frac{\delta \varphi_r \cos \varphi_r^0}{\omega_r^0} + \frac{\Omega_n \cos \varphi_r^0 - \Delta \omega_r}{\omega_r^{02}} \sin \varphi_r^0 \\ & = \frac{\delta \varphi_d \cos \varphi_d^0}{\omega_d^0} + \frac{\Omega_n \cos \varphi_d^0 - \Delta \omega_d}{\omega_d^{02}} \sin \varphi_d^0; \end{aligned} \right.$$

wobei dann der Bequemlichkeit halber der obere Index 0 meist vernachlässigt werden kann. Hierin besteht nun die Aenderung der Geschwindigkeit $\Delta \omega$ im allgemeinsten Falle krystallinischer Medien aus zwei Theilen: der directen Einwirkung der Translation, die wir bisher mit $\delta \omega$ bezeichnet haben, und der indirecten, welche dadurch zu Stande kommt, dass die Wellennormale durch Fortbewegung des Krystalls eine veränderte Richtung annimmt. Wir werden daher zu setzen haben:

$$\Delta \omega_e = \delta \omega_e + \frac{\partial \omega_e^0}{\partial \varphi_e} \delta \varphi_e$$

und ebenso die übrigen.

Hierdurch nimmt unsere Grundgleichung die Form an:

$$(70') \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\delta \varphi_e}{\omega_e^0} \left(\cos \varphi_e^0 - \frac{\partial \omega_e^0}{\partial \varphi_e} \cdot \frac{\sin \varphi_e^0}{\omega_e^0} \right) + \frac{\Omega_n \cos \varphi_e^0 - \delta \omega_e}{\omega_e^{02}} \sin \varphi_e^0 \\ & = \frac{\delta \varphi_r}{\omega_r^0} \left(\cos \varphi_r^0 - \frac{\partial \omega_r^0}{\partial \varphi_r} \cdot \frac{\sin \varphi_r^0}{\omega_r^0} \right) + \frac{\Omega_n \cos \varphi_r^0 - \delta \omega_r}{\omega_r^{02}} \sin \varphi_r^0 \\ & = \frac{\delta \varphi_d}{\omega_d^0} \left(\cos \varphi_d^0 - \frac{\partial \omega_d^0}{\partial \varphi_d} \cdot \frac{\sin \varphi_d^0}{\omega_d^0} \right) + \frac{\Omega_n \cos \varphi_d^0 - \delta \omega_d}{\omega_d^{02}} \sin \varphi_d^0. \end{aligned} \right.$$

Bei dieser Betrachtung ist die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Farbe ignoriert, die ja in der That im allgemeinen nur gering ist. Wollte man sie berücksichtigen, so würde, da die Schwingungsdauer T von der im Zustand der Ruhe vorhandenen verschieden ist, überall an Stelle von $\delta\omega$ zu treten haben $\delta\omega + (\partial\omega/\partial T)\delta T$, wobei sich δT nach (68) bestimmt. Doch mag diese Correction zunächst unterbleiben.

Dass sich der Winkel der äusseren Reflexion durch die gemeinsame Bewegung von Beobachter und Spiegel gegen den Aether nicht ändert, folgt sehr leicht aus (70'). Hier ist $\omega_e = \omega_r = v$ und $\delta\omega_e = \delta\omega_r = 0$; bezeichnet man also kurz den Einfallswinkel mit e , den Reflexionswinkel mit r , so hat man, wegen $r = \pi - q_r$ und $e^0 = \pi - r$:

$$\delta e + \frac{2\Omega_n}{v} \sin e = \delta r$$

als die Aenderung von r infolge der Bewegung des Spiegels und der Aenderung δe . Nennt man eine Richtung normal zum einfallenden Strahl nach aussen v , eine ebenso zum austretenden Strahl gelegene v' , so ist δe die Aberration infolge der Geschwindigkeitscomponente Ω_v :

$$\delta e = \frac{\Omega_v}{v}.$$

Die Aberration beim Austritt:

$$\delta' r = \frac{\Omega_{v'}}{v}$$

addirt sich zu δr und gibt die gesammte Wirkung der Bewegung:

$$\Delta r = \delta r + \delta' r = \frac{(\Omega_v + \Omega_{v'}) + 2\Omega_n \sin e}{v}.$$

Nun möge die Richtung der Translation Ω , die nicht in der Einfallsebene zu liegen braucht, zerlegt werden in zwei Componenten Ω' und Ω'' parallel und senkrecht zur Einfallsebene. Macht die erstere, nämlich Ω' mit n den Winkel ψ , so ist:

$$\Omega_n = \Omega' \cos \psi, \quad \Omega_v = \Omega' \sin(\psi - e), \quad \Omega_{v'} = -\Omega' \sin(\psi + e),$$

also ist $\Delta r \equiv 0$.

Ebenso erweist sich, dass die messbare prismatische Ablenkung merklich unabhängig von der Bewegung ist.

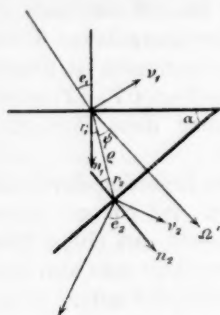


Fig. 1.

Sei das Prisma (Fig. 1) vom brechenden Winkel α , bezeichnet e_1 , r_1 und e_2 , r_2 den äusseren und inneren Winkel bei der Brechung an der ersten und zweiten Fläche, deren Lagen durch die Richtungen der Normalen n_1 und n_2 gegeben sein mögen, so gilt nach (70), da die Geschwindigkeit $\omega_s = v$ im umgebenden Medium, welches als Luft oder freier Aether gedacht ist, von der Translation unabhängig ist:

$$(71) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\delta e_1 \cos e_1^\circ}{v} - \frac{n}{v^2} \Omega_{n_1} \sin(e_1^\circ - r_1^\circ) \\ = \frac{\delta r_1}{\omega} \left(\cos r_1^\circ - \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_1^\circ}{\omega} \right) - \frac{\delta \omega}{\omega^2} \sin r_1^\circ, \\ \frac{\delta e_2 \cos e_2^\circ}{v} - \frac{n}{v^2} \Omega_{n_2} \sin(e_2^\circ - r_2^\circ) \\ = \frac{\delta r_2}{\omega} \left(\cos r_2^\circ - \frac{\partial \omega}{\partial r_2} \frac{\sin r_2^\circ}{\omega} \right) - \frac{\delta \omega}{\omega^2} \sin r_2^\circ. \end{aligned} \right.$$

Nun ist δe_1 die Folge der Aberration beim Einfall; bezeichnet man also eine Richtung, welche senkrecht zur einfallenden Wellennormale nach aussen hin liegt, mit ν_1 , so ist $\delta e_1 = \Omega_{\nu_1}/v$; eine ähnliche Aberration, $\delta e_2 \Omega_{\nu_2}/v$, tritt beim Austritt ein, wenn mit ν_2 eine entsprechend gegen die austretende Wellennormale gelegene Richtung bezeichnet wird. $\delta e_2 + \delta' e_2 = \Delta e_2$ gibt die gesammte Veränderung des Austrittswinkels, also den wahrnehmbaren Einfluss der Translation auf die Ablenkung. Dieser bestimmt sich, wenn man aus (71) δr_1 gemäss der Relation $r_1 + r_2 = \alpha$ eliminirt, durch:

$$(72) \quad \left\{ \begin{aligned} & v \Delta e_2 \cos e_2 \left(\cos r_1 - \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_1}{\omega} \right) \\ = n & \left[\Omega_{\nu_1} \sin(e_1 - r_1) \left(\cos r_2 + \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_2}{\omega} \right) + \Omega_{n_2} \sin(e_2 - r_2) \left(\cos r_1 - \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_1}{\omega} \right) \right. \\ & \left. - \left[\Omega_{\nu_1} \cos e_1 \left(\cos r_2 + \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_2}{\omega} \right) - \Omega_{n_2} \cos e_2 \left(\cos r_1 - \frac{\partial \omega}{\partial r_1} \frac{\sin r_1}{\omega} \right) \right] \right. \\ & \quad \left. - n^2 \delta \omega \sin \alpha. \right. \end{aligned} \right.$$

Nun möge die Translationsgeschwindigkeit Ω , nach der Einfallsebene und normal dazu zerlegt, die Componenten Ω' und Ω'' geben; Ω' schliesse mit der Wellennormale im Innern des Prismas den Winkel ψ ein, dann ist.

$$(73) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Omega_{n_1} = \Omega' \cos(\psi + r_1) & \Omega_{n_2} = \Omega' \cos(\psi - r_2) \\ \Omega_{r_1} = \Omega' \sin(\psi + r_1 - e_1) & \Omega_{r_2} = \Omega' \sin(\psi + e_2 - r_2) \end{array} \right. \\ \frac{\partial \omega}{\partial r_1} = - \frac{\partial \omega}{\partial \psi}.$$

Setzt man dies alles ein, so erhält man nach einigen Reductionen unter Rücksicht auf $\sin e_1 / \sin r_1 = \sin e_2 / \sin r_2 = n$, und wenn man die Componente von Ω' nach der Wellennormalen mit Ω_e , die normal dazu nach der brechenden Kante hin liegende mit Ω_r bezeichnet, das Resultat:

$$(74) \quad v A e_2 \cos e_2 \left(\cos r_1 + \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} \frac{\sin r_1}{2 \omega^2} \right) = n^2 \sin \alpha \left[\Omega_e \frac{n^2 - 1}{n^2} + \Omega_r \frac{1}{2 v^2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} - \delta \omega \right].$$

Ω_e ist dabei dieselbe Grösse, die in den früheren Abschnitten unter dieser Bezeichnung verstanden ist; $\partial \omega^2 / \partial \psi$ bedeutet die Aenderung, welche ω^2 erfährt, wenn der Winkel ψ der Wellennormale mit der Componente Ω' durch eine Verschiebung ersterer in der Einfallsebene wächst.

Die Bedingung dafür, dass die Beobachtung der Ablenkung von der Translation unabhängig ist, wird nach (74):

$$(75) \quad \Omega_e \frac{n^2 - 1}{n^2} + \Omega_r \frac{1}{2 v^2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} = \delta \omega.$$

Ist zunächst das Prisma unkrystallinisch, so ist die Geschwindigkeit von ω und ψ unabhängig, es gilt also:

$$(75') \quad \Omega_e \frac{n^2 - 1}{n^2} = \delta \omega.$$

Diese Veränderung der Geschwindigkeit ist in Uebereinstimmung mit dem Resultat des Fizeau'schen Experimentes, welches wir (p. 383) zur Bestimmung der Constanten k unserer Theorie benutzt haben; letztere ergibt also auch in Uebereinstimmung mit der Beobachtung die Unabhängigkeit der prismatischen Ablenkung von der Translation.

Für die Anwendung auf ein Prisma von krystallinischer Substanz ist erst $\partial \omega^2 / \partial \psi$ zu bestimmen. Da sich dasselbe auf die Aenderung der Geschwindigkeit ω im ruhenden Krystall mit der Richtung bezieht, gehen wir aus von der Gleichung für ω ; welche aus (66) folgt:

$$(76) \quad \frac{\mu^2}{A_1 - M\omega^2} + \frac{\nu^2}{A_2 - M\omega^2} + \frac{\pi^2}{A_3 - M\omega^2} = 0$$

und erhalten durch Differentiation nach ψ :

$$(77) \quad \left\{ \begin{aligned} & 2 \left[\frac{\mu}{A_1 - M\omega^2} \frac{\partial \mu}{\partial \psi} + \frac{\nu}{A_2 - M\omega^2} \frac{\partial \nu}{\partial \psi} + \frac{\pi}{A_3 - M\omega^2} \frac{\partial \pi}{\partial \psi} \right] \\ & + \left[\left(\frac{\mu}{A_1 - M\omega^2} \right)^2 + \left(\frac{\nu}{A_2 - M\omega^2} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{A_3 - M\omega^2} \right)^2 \right] M \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} = 0, \end{aligned} \right.$$

worin wir kurz:

$$(78) \quad \left(\frac{\mu}{A_1 - M\omega^2} \right)^2 + \left(\frac{\nu}{A_2 - M\omega^2} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{A_3 - M\omega^2} \right)^2 = G^2$$

setzen wollen.

Nun bezieht sich $\partial \psi$ auf eine Verschiebung der Wellennormale in der Einfallsebene oder, allgemeiner gesagt, in der durch ρ und die Richtung Ω' , mit welcher ρ den Winkel ψ einschliesst, gelegten Ebene.

Daraus folgt, dass sein muss:

$$(79) \quad \frac{\partial \mu}{\partial \psi} = \frac{\mu \cos \psi - \mu'}{\sin \psi}, \quad \frac{\partial \nu}{\partial \psi} = \frac{\nu \cos \psi - \nu'}{\sin \psi}, \quad \frac{\partial \pi}{\partial \psi} = \frac{\pi \cos \psi - \pi'}{\sin \psi},$$

wenn:

$$\cos(\Omega', x) = \mu', \quad \cos(\Omega', y) = \nu', \quad \cos(\Omega', z) = \pi'$$

gesetzt wird.

Hierdurch erhalten wir in Rücksicht auf (76) und (77):

$$\frac{M}{2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} \sin \psi = \frac{1}{G^2} \left[\frac{\mu \mu'}{A_1 - M\omega^2} + \frac{\nu \nu'}{A_2 - M\omega^2} + \frac{\pi \pi'}{A_3 - M\omega^2} \right],$$

oder da:

$$(80) \quad \frac{\mu}{G(A_1 - M\omega^2)} = \alpha, \quad \frac{\nu}{G(A_2 - M\omega^2)} = \beta, \quad \frac{\pi}{G(A_3 - M\omega^2)} = \gamma$$

die Richtungscosinus der auf der Wellennormale ρ und der Schwingungsrichtung s senkrechten Richtung σ sind:

$$\frac{M}{2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} \sin \psi = \frac{1}{G} (\mu' \alpha + \nu' \beta + \pi' \gamma) = \frac{1}{G} \cos(\Omega', \sigma),$$

oder endlich, wenn aus (80) $1/G$ in der Form:

$$(81) \quad \frac{1}{G} = A_1 \mu \alpha + A_2 \nu \beta + A_3 \pi \gamma$$

bestimmt und eingesetzt wird:

$$\frac{M}{2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} \sin \psi = (A_1 \mu \alpha + A_2 \nu \beta + A_3 \pi \gamma) \cos(\Omega', \sigma).$$

Nun ist in der früheren Bezeichnung:

$$A_1/M = \omega_x^2, \quad A_2/M = \omega_y^2, \quad A_3/M = \omega_z^2,$$

also wird auch:

$$(82) \quad \frac{1}{2} \frac{\partial \omega^2}{\partial \psi} \sin \psi = (\omega_x^2 \alpha \mu + \omega_y^2 \beta \nu + \omega_z^2 \gamma \pi) \cos(\Omega', \sigma).$$

Dies ist in Gl. (75) einzusetzen und ergibt dann in Rücksicht auf $\Omega_e = \Omega' \cos \psi$, $\Omega_z = \Omega' \sin \psi$, auf $v/\omega_x = n_x$ u. s. f.:

$$\delta \omega = \Omega' \left[\frac{n_x^2 - 1}{n_x^2} \cos \psi + \left(\frac{1}{n_x^2} \mu \alpha + \frac{1}{n_y^2} \nu \beta + \frac{1}{n_z^2} \pi \gamma \right) \cos(\Omega' \sigma) \right]$$

oder in Rücksicht auf (50') und falls man $\Omega' \cos(\Omega', \sigma) = \Omega'_\sigma$ setzt:

$$(83) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta \omega &= \Omega_e \left(\frac{n_x^2 - 1}{n_x^2} \alpha^2 + \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2} \beta^2 + \frac{n_z^2 - 1}{n_z^2} \gamma^2 \right) \\ &\quad + \Omega'_\sigma \left(\frac{1}{n_x^2} \mu \alpha + \frac{1}{n_y^2} \nu \beta + \frac{1}{n_z^2} \pi \gamma \right). \end{aligned} \right.$$

Dies ist der Werth, den die Aenderung von ω infolge der directen Einwirkung der Translation haben müsste, damit die Ablenkung einer Wellenebene durch ein Prisma aus krystallinischer Substanz unter allen Umständen von der Translation unabhängig wäre.

Vergleicht man hiermit das durch unsere Theorie gegebene (53):

$$(84) \quad \delta \omega = \Omega_e (k_x \alpha^2 + k_y \beta^2 + k_z \gamma^2) - \Omega_\sigma (k_x \mu \alpha + k_y \nu \beta + k_z \pi \gamma),$$

so erkennt man, dass beide Formeln identisch werden für:

$$k_x = \frac{n_x^2 - 1}{n_x^2}, \quad k_y = \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2}, \quad k_z = \frac{n_z^2 - 1}{n_z^2},$$

falls noch stattfindet: $\Omega'_\sigma = \Omega_\sigma$.

Diese letzte Bedingung ist auf zwei Weisen erfüllbar, nämlich:

1) dadurch, dass die Richtung der Translation in die Einfallsebene fällt, also: $\Omega = \Omega'$ ist,

2) dadurch, dass die Richtung σ , die normal zur Wellennormale und zur Schwingungsrichtung steht, in der Einfallsebene liegt.

Ausserdem verschwindet die Differenz zwischen den beiden Werthen $\delta \omega$ natürlich auch, wenn der Factor von Ω_σ , resp. Ω'_σ verschwindet.

Beobachtungen an Prismen aus krystallinischer Substanz

dürften nun wohl fast ausschliesslich in der Weise angestellt sein, dass die Einfallsebene eine Hauptebene des Krystalles ist; hier verschwindet aber jener Unterschied stets, es wird also die Beobachtung von der Translation vollkommen unabhängig und kann keine Entscheidung in irgend einer der für bewegte Medien aufzuwerfenden Fragen geben.

In der That, nehmen wir z. B. die Wellennormale in der YZ -Ebene an, so ist: $\mu = 0$,
und für die erste Welle mit constanter Geschwindigkeit $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$, also der Factor von Ω_σ , resp. $\Omega'_\sigma = 0$; für die zweite Welle hingegen liegt die Richtung σ in der Einfallsebene, also ist $\Omega_\sigma = \Omega'_\sigma$.

Für optisch einaxige Krystalle hat der Factor von Ω_σ , resp. Ω'_σ den Werth: $(k_z - k_n)\gamma\pi$,
er verschwindet also für die ordinäre Welle wegen $\gamma = 0$ stets, für die extraordinäre aber nur, wenn die Wellennormale senkrecht oder parallel zur Hauptaxe liegt.

Die gesammte Wirkung der Translation auf die Ablenkung schreibt sich nach (74) durch Einsetzen des Werthes (82), wenn wir das kleine Glied $\partial\omega^2/\partial\psi \cdot \sin r_1/2\omega^2$ im Nenner neben $\cos r_1$ vernachlässigen:

$$(85) \quad \Delta e_2 = - \frac{\Omega_\sigma - \Omega'_\sigma}{v} \cdot \frac{\left(\frac{n}{n_x}\right)^2 \alpha \mu + \left(\frac{n}{n_y}\right)^2 \beta \nu + \left(\frac{n}{n_z}\right)^2 \gamma \pi}{\cos e_2 \cos r_1} \sin \alpha.$$

Hierin ist $\Omega_\sigma - \Omega'_\sigma = \Omega''_\sigma$ die Projection der Componente Ω'' von Ω (welche, wie wir oben festgesetzt hatten, normal zur Einfallsebene steht) auf die Richtung σ , n der der Richtung ρ entsprechende Brechungsindex.

Wir haben für einaxige Krystalle:

$$(86) \quad \Delta e_2 = - \frac{\Omega''_\sigma}{v} \cdot \frac{\left(\frac{n}{n_x}\right)^2 - \left(\frac{n}{n_n}\right)^2}{\cos e_2 \cos r_1} \cdot \gamma \pi \sin \alpha.$$

Der Einfluss der Bewegung wächst also mit der Stärke der Doppelbrechung.

Liegt die Einfallsebene senkrecht zu demjenigen Hauptschnitt, in welchem die gebrochene Wellennormale liegt, und steht die Translationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene, so ist für die extraordinäre Welle $\Omega''_\sigma = \Omega$, also:

$$\Delta e_2 = \frac{\Omega}{v} \cdot \frac{n_n^2 - n_z^2}{n_n^2 v^2 + n_z^2 \pi^2} \cdot \frac{\gamma \pi \sin \alpha}{\cos e_2 \cos r_1}.$$

Macht die gebrochene Wellennormale mit der Hauptaxe den Winkel 45° , so gibt dies den grössten Werth:

$$\Delta e_2 = \frac{\Omega}{v} \cdot \frac{n_n^2 - n_z^2}{n_n^2 + n_z^2} \cdot \frac{\sin \alpha}{\cos e_2 \cos r_2};$$

derselbe beträgt bei einem gleichseitigen Kalkspathprisma bei der früher über Ω/v gemachten Annahme etwa $3''$, und es liesse sich die Beobachtung so einrichten, dass man die doppelte Grösse der Messung unterwirft. Freilich liegt auch dann der Werth an der Grenze desjenigen, was mit einem Kalkspathprisma und einem Spectrometer sicher nachweisbar ist; mehr Erfolg verspräche die mikrometrische Beobachtung des kleinen Winkels zwischen dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahl. Bei anderen Krystallen dürfte der Einfluss der Translation auf die prismatische Ablenkung sich vollständig der Beobachtung entziehen.

Noch interessiert das Problem der Reflexion im Inneren eines Prismas von krystallinischer Substanz, weil hier Beobachtungen von Hrn. E. Ketteler vorliegen.

Wir benutzen die Bezeichnungen die nebenstehenden Fig. 2 und haben durch dreimaliges Anwenden des Satzes (70'), indem wir berücksichtigen, dass bei der inneren Reflexion r an Stelle von $\pi - \varphi_r$ gesetzt ist und also auch δr an Stelle von $-\delta \varphi_r$ tritt:

$$(87) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial e_1 \cos e_1^\circ}{v} - \frac{n_1^\circ}{v^2} \Omega n_1 \sin(e_1^\circ - r_1^\circ) \\ & = \frac{\delta r_1}{\omega_1^\circ} \left(\cos r_1^\circ - \frac{\partial \omega_1^\circ}{\partial r_1} \frac{\sin r_1^\circ}{\omega_1^\circ} \right) - \frac{\delta \omega_1 \sin r_1^\circ}{\omega_1^{\circ 2}}, \end{aligned} \right.$$

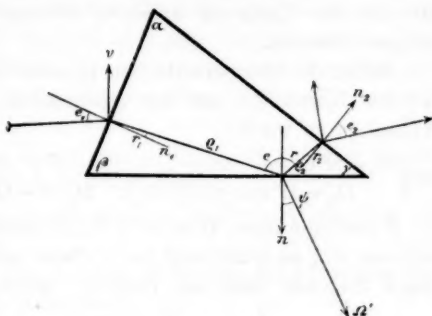


Fig. 2.

$$(87) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\delta e}{\omega_1^o} \left(\cos e^o - \frac{\partial \omega_1^o}{\partial e} \frac{\sin e^o}{\omega_1^o} \right) - \frac{\delta \omega_1 \sin e^o}{\omega_1^o \omega_1^2} + \frac{n_1^o n_2^o}{v^2} \Omega_n \sin(e^o + r^o) \\ & = \frac{\delta r}{\omega_2^o} \left(\cos r^o - \frac{\partial \omega_2^o}{\partial r} \frac{\sin r^o}{\omega_2^o} \right) - \frac{\delta \omega_2 \sin r^o}{\omega_2^o \omega_2^2}, \\ & \frac{\delta e_2 \cos e_2^o}{v} - \frac{n_2^o}{v^2} \Omega_{n_2} \sin(e_2^o - r_2^o) \\ & = \frac{\delta r_2}{\omega_2^o} \left(\cos r_2^o - \frac{\partial \omega_2^o}{\partial r_2} \frac{\sin r_2^o}{\omega_2^o} \right) - \frac{\delta \omega_2 \sin r_2^o}{\omega_2^o \omega_2^2}. \end{aligned} \right.$$

Hierin bezeichnet ω_1^o die Geschwindigkeit im Zustande der Ruhe in der ersten inneren Wellennormale ϱ_1 , ω_2^o in der zweiten ϱ_2 ; dieselben sind nur dann gleich, wenn die bezüglichen Richtungen krystalloptisch gleichwerthig sind.

Man kann nun, wegen $e = r_1 + \beta$, $r = r_2 + \gamma$, δe und δr eliminiren und die gesammte Wirkung der Translation auf die Ablenkung $\Delta e_2 = \delta e_2 + \delta' e_2$ berechnen, worin $\delta' e_2$ die Aberration der austretenden Wellennormale wie früher gleich Ω_{n_2}/v ist; δe_1 die Aberration der einfallenden Wellennormale ist gleich Ω_{n_1}/v zu setzen. Die Richtungen v_1 und v_2 sind, wie aus der Figur zu ersehen, ebenso eingeführt wie im vorigen Problem.

Bildet die Componente von Ω nach der Einfallsebene Ω' mit der Normale n auf der spiegelnden Prismenfläche den Winkel ψ , so wird:

$$(88) \left\{ \begin{aligned} \Omega_n &= \Omega' \cos \psi, & \Omega_{n_1} &= \Omega' \cos(\psi - \beta), & \Omega_{n_2} &= -\Omega' \cos(\psi + \gamma), \\ \Omega_{v_1} &= \Omega' \sin(\psi - \beta - e_1), & \Omega_{v_2} &= -\Omega' \sin(\psi + \gamma + e_2). \end{aligned} \right.$$

Führt man diese Werthe in das Resultat der obigen Eliminationen ein, so erhält man nach etwas umständlichen Reductionen folgende ohne die Indices o geschriebene Gleichung:

$$(89) \left\{ \begin{aligned} & v \Delta e_2 \cos e_2 \left(\cos r - \frac{\partial \omega_2 \sin r}{\partial r \omega_2} \right) \left(\cos r_1 - \frac{\partial \omega_1 \sin r_1}{\partial e \omega_1} \right) \\ & = \sin \beta \left(\cos r_2 - \frac{\partial \omega_2 \sin r_2}{\partial r \omega_2} \right) \left[\Omega' \left(\cos(\psi - e) (n_1^2 - 1) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{\sin(\psi - e)}{\omega_1} \frac{\partial \omega_1}{\partial e} \right) - n_1^2 \delta \omega_1 \right] \\ & + \sin \gamma \left(\cos r_1 - \frac{\partial \omega_1 \sin r_1}{\partial e \omega_1} \right) \left[\Omega' \left(\cos(\psi + r) (n_2^2 - 1) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{\sin(\psi + r)}{\omega_2} \frac{\partial \omega_2}{\partial r} \right) + n_2^2 \delta \omega_2 \right]. \end{aligned} \right.$$

Man erkennt, dass für jedes beliebige β und γ die Veränderung der Ablenkung Δe_2 nur dann verschwindet, wenn erfüllt ist:

$$(90) \quad \begin{cases} \Omega' \left(+ \cos(\psi - e) (n_1^2 - 1) - \frac{\sin(\psi - e)}{\omega_1} \frac{\partial \omega_1}{\partial e} \right) = n_1^2 \delta \omega_1, \\ \Omega' \left(- \cos(\psi + r) (n_2^2 - 1) - \frac{\sin(\psi + r)}{\omega_2} \frac{\partial \omega_2}{\partial r} \right) = n_2^2 \delta \omega_2. \end{cases}$$

Nun ist nach der Figur:

$$\begin{aligned} \Omega_{\varphi_1} &= \Omega' \cos(\psi - e), & -\Omega_{\varphi_2} &= \Omega' \cos(\psi + r), \\ -\Omega_{\tau_1} &= \Omega' \sin(\psi - e), & -\Omega_{\tau_2} &= \Omega' \sin(\psi + r), \end{aligned}$$

wenn die auf φ_1 und φ_2 normalen Richtungen τ_1 und τ_2 resp. nach derselben Seite hin, wie ν_1 und ν_2 positiv gerechnet werden; also kann man (90) schreiben:

$$(90') \quad \begin{cases} \Omega_{\varphi_1} (n_1^2 - 1) + \frac{\Omega_{\tau_1}}{2\omega_1^2} \cdot \frac{\partial \omega_1^2}{\partial e} = n_1^2 \delta \omega_1, \\ \Omega_{\varphi_2} (n_2^2 - 1) + \frac{\Omega_{\tau_2}}{2\omega_2^2} \cdot \frac{\partial \omega_2^2}{\partial r} = n_2^2 \delta \omega_2. \end{cases}$$

Dies sind genau dieselben Bedingungen, wie diejenige (75), welche erfüllt sein muss, damit die prismatische Ablenkung von der Translation unabhängig ist. Es sind also die dort gezogenen Folgerungen auf unseren Fall einfach zu übertragen.

Die Ablenkung durch innere Reflexion erleidet danach keine Aenderung durch die Bewegung:

1) stets, wenn die Richtung der Translation Ω in die Einfallsebene fällt;

2) gleichviel, wie Ω liegt, falls die Einfallsebene eine krystallographische Hauptebene ist;

3) in einaxigen Krystallen für die ordinäre Welle.

Die Beobachtungen Hrn. Ketteler's¹⁾ beziehen sich auf die Ablenkung durch innere Reflexion an Kalkspathprismen; die Einfallsebene war der Hauptschnitt. Nach dem eben Entwickelten wird das von ihm gefundene negative Resultat durch die Theorie gefordert, gleichviel, wie sich der Aether an der Erdoberfläche verhält.

Der Einfluss der Bewegung auf die Ablenkung Δe_2 , der

1) Ketteler, l. c. p. 158.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXV.

in anderen als den Fällen 1) bis 3) eintritt, ist nach (89) in jedem Falle leicht zu bestimmen, wenn man den früher gefundenen Werth (82) benutzt. Die Discussion der bezüglichen Resultate mag aber hier unterbleiben.

VI. Eine zweite Reihe von Beobachtungen an bewegten Medien bezieht sich auf die Verzögerung, welche eine Welle beim Durchgang durch eine planparallele bewegte Platte eines beliebigen Mediums erfährt. Diese Verzögerung wollen wir jetzt bestimmen.

Ist wiederum die Grenze der XY -Ebene parallel, und fällt die Einfallsebene in die XZ -Ebene, so haben wir die Phase der drei Wellen, welche vor, in und hinter der Platte im gleichen Sinne fortschreiten, in der Form zu schreiben:

$$\frac{1}{T} \left(t - \frac{x \sin e + z \cos e}{v} \right), \quad \frac{1}{T_1} \left(t - \frac{x \sin r + z \cos r}{\omega} \right), \\ \frac{1}{T} \left(t - \frac{x \sin e + z \cos e}{v} \right) - \Theta.$$

Hierin ist T die Schwingungsdauer im ersten und dritten Medium, das wir als Luft oder freien Aether denken, aber nicht nothwendig diejenige der Lichtquelle. Ist letztere eine Wellenebene, die sich mit der Normalcomponente der Geschwindigkeit Ω' verschiebt, und ist ihre Schwingungsdauer T' , so gilt vielmehr noch:

$$(91) \quad \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\Omega'}{v} \right) = \frac{1}{T'}.$$

An der ersten Grenze, $z = \Omega_z t$, muss die erste und zweite Phase, an der zweiten, $z = l + \Omega_z t$, die zweite und dritte Phase gleich werden. Dies gibt ausser den früheren Brechungsgesetzen:

$$(92) \quad \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\Omega_z \cos e}{v} \right) = \frac{1}{T_1} \left(1 - \frac{\Omega_z \cos r}{\omega} \right); \quad \frac{\sin e}{T v} = \frac{\sin r}{T_1 \omega}$$

noch die Phasendifferenz der durch die Platte fortgepflanzten Welle gegenüber einer frei fortschreitenden ¹⁾:

$$(93) \quad \Theta = l \left(\frac{\cos r}{T_1 \omega} - \frac{\cos e}{T v} \right) \quad \text{oder} \quad = \frac{l}{T' v} \left(\frac{T' v \cos r}{T_1 \omega} - \frac{T' \cos e}{T} \right).$$

1) In dieser Formel ist die Einwirkung der nach mehrfacher innerer Reflexion durch die Platte fortschreitenden Wellen ausser Acht gelassen.

Die Translation übt ihre Wirkung auf e , r , T , T_1 , ω ; bezeichnet man wieder die Werthe dieser Grössen für den Zustand der Ruhe der Platte mit dem Index 0 und die Zuwächse durch δ , nur bei ω mit Δ , um daran zu erinnern, dass $\Delta\omega$ aus den beiden Theilen $\delta\omega + (\partial\omega/\partial r) \cdot \delta r$ besteht, so erhält man bei Beschränkung auf die erste Ordnung:

$$(94) \left\{ \begin{aligned} \Theta &= \frac{l}{T^0 v} \left[(n \cos r^0 - \cos e^0) \left(1 + \frac{\Omega'}{v} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Omega_z n \cos r^0 \sin(e^0 - r^0)}{v \sin r^0} - \frac{n^2 \cos r^0 \Delta\omega}{v} + \sin e^0 (\delta e - \delta r) \right]. \end{aligned} \right.$$

Aus den Brechungsgesetzen in der Form (70) folgt aber:

$$\delta r = \frac{\cos e^0}{n \cos r^0} \delta e + \frac{n \Delta\omega \sin r^0}{v \cos r^0} - \frac{\Omega_z \sin(e^0 - r^0)}{v \cos r^0},$$

und ferner ist nach dem Früheren:

$$\delta e = \frac{\Omega_v}{v},$$

wenn Ω_v die Componente der Translationsgeschwindigkeit nach einer zur einfallenden Wellennormale senkrecht in das erste Medium liegenden Richtung bezeichnet.

Setzt man dies ein, so folgt schliesslich bei Weglassung der Indices 0 :

$$(95) \left\{ \begin{aligned} \Theta &= \frac{l}{T^0 v} \left[(n \cos r - \cos e) \left(1 + \frac{\Omega'}{v} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin(e - r)}{v \cos r \sin r} (\Omega_z n + \Omega_v \sin r) - \frac{n^2 \Delta\omega}{v \cos r} \right]. \end{aligned} \right.$$

Für normalen Einfall, wo z mit ρ , der Wellennormale, identisch wird, findet sich einfacher:

$$(95') \quad \Theta = \frac{l}{T^0 v} \left[(n - 1) \left(1 + \frac{\Omega' + \Omega_v n}{v} \right) - \frac{n^2 \Delta\omega}{v} \right].$$

Object der Beobachtung ist die Verzögerungsdifferenz zwischen zwei mit verschiedenen Geschwindigkeiten ω_1 , ω_2 durch die Platte hindurchgehenden Wellen, nämlich:

$$(96) \left\{ \begin{aligned} \Theta_1 - \Theta_2 &= \frac{l}{T^0 v} \left[(n_1 - n_2) \left(1 + \frac{\Omega'}{v} \right) \right. \\ &\quad \left. + [n_1(n_1 - 1) - n_2(n_2 - 1)] \frac{\Omega_v}{v} - \frac{n_1^2 \Delta\omega_1 - n_2^2 \Delta\omega_2}{v} \right]. \end{aligned} \right.$$

Ist die Normalgeschwindigkeit der Lichtquelle und der Platte gleich, so wird noch einfacher:

$$(96') \quad \Theta_1 - \Theta_2 = \frac{l}{Tv} \left[(n_1 - n_2) + (n_1^2 - n_2^2) \frac{\Omega_e}{v} - \frac{n_1^2 \Delta \omega_1 - n_2^2 \Delta \omega_2}{v} \right].$$

Nach dieser Formel sind die Versuche von Hrn. Mascart¹⁾ zu berechnen, welche constatirt haben, dass die gegenseitige Verzögerung zweier normal zur optischen Axe durch dicke Kalkspathplatten gehenden Wellen merklich ungeändert bleibt, wenn man ihre Fortpflanzungsrichtung einmal im gleichen, einmal im entgegengesetzten Sinne in die Richtung der Bewegung der Erde um die Sonne bringt. Bei diesen Versuchen ist, da die Wellennormale senkrecht gegen die optische Axe liegt, $\partial \omega / \partial r = 0$, also $\Delta \omega = \delta \omega$; letzteres bestimmt sich nach Formel (45') für die ordinäre Welle gleich $\Omega_e k_n$, für die extraordinäre, da $\Omega_r = 0$, $\varkappa = 1$, $\pi = 0$ ist, $\Omega_e k_z$; ferner ist $n_1 = n_n$, $n_2 = n_z$. Das Einsetzen in (96') ergibt:

$$\Theta_1 - \Theta_2 = \frac{l}{Tv} \left[(n_n - n_z) + \frac{\Omega_e}{v} [n_n^2 (1 - k_n) - n_z^2 (1 - k_z)] \right];$$

die früheren Werthe:

$$k_n = \frac{n_n^2 - 1}{n_n^2}, \quad k_z = \frac{n_z^2 - 1}{n_z^2}$$

lassen also das in Ω_e multiplicirte Glied und damit den Einfluss der Translation auf die Verzögerung vollständig verschwinden. Dies Resultat bleibt auch gültig, wenn der eine der interferirenden Strahlen neben der Platte hin geleitet ist.

Nicht so einfach für die Vergleichung mit der Formel (96') liegen die Verhältnisse bei den Beobachtungen Mascart's über den Einfluss der Translation auf die Drehung der Polarisationssebene im Quarz²⁾, denn es ist bei der Drehung der Polarisationssebene nöthig, deren Dispersion in Betracht zu ziehen, die ja von einer ganz anderen Grössenordnung ist, als die gewöhnliche Dispersion in krystallinischen oder isotropen Körpern. Es ist also nöthig, die Aenderung von ω , die wir mit $\delta \omega$ bezeichnet haben, zu zerlegen in zwei Theile, von denen der eine die directe Wirkung der Translation enthält, wie dieselbe im ersten Abschnitt auseinandergesetzt ist, der zweite die Wirkung der durch Trans-

1) Mascart, Ann. de l'École Norm. (2) 1. p. 191. 1872 s. auch Kettler, l. c. p. 184.

2) Mascart, Ann. de l'École Norm. (2) 1. p. 209. 1872.

lation im Quarz geänderten Schwingungsdauer. Das Glied mit $\partial\omega/\partial r$ verschwindet, wenn das Licht, wie angenommen, parallel der optischen Axe durch den Krystall geht. Wir setzen demgemäss in Formel (96'):

$$\Delta\omega_1 = \delta\omega_1 + \frac{\partial\omega_1}{\partial T} \partial T, \quad \Delta\omega_2 = \delta\omega_2 + \frac{\partial\omega_2}{\partial T} \partial T,$$

worin sich $\delta T = -T\Omega_e/\omega$ findet.

Beide Theile von $\Delta\omega$ bestimmen sich nach dem früher für circularpolarisirende Medien abgeleiteten Gesetz (32):

$$\omega = \sqrt{\frac{A \pm \frac{Q}{\tau}}{M \pm P\tau} + \frac{D\Omega_e}{2(M \pm P\tau)}}.$$

Diese allgemeine Formel ist aber für die Anwendung sehr unübersichtlich, zumal:

$$P = p - \frac{p'}{\tau^2}, \quad Q = q - \frac{q'}{\tau^2}$$

auch von $T = 2\pi\tau$ abhängen.

Wir wollen zunächst berücksichtigen, dass P und Q gegen A und M sehr kleine Grössen sind, also die Gleichung schreiben:

$$\omega = \sqrt{\frac{A}{M}} \left(1 \pm \frac{Q}{2A\tau} \mp \frac{P\tau}{2M} \right) + \frac{D\Omega_e}{2M},$$

$$\text{oder kürzer: } = \sqrt{\frac{A}{M}} \pm \frac{Q'}{2T} \mp \frac{P'T}{2} + \Omega_e k.$$

Dann ist: $\delta\omega_1 = \delta\omega_2 = k\Omega_e$ und:

$$\omega_1^o = \sqrt{\frac{A}{M}} + \frac{Q'}{2T} - \frac{P'T}{2}, \quad \omega_2^o = \sqrt{\frac{A}{M}} - \frac{Q'}{2T} + \frac{P'T}{2}.$$

Also lautet (96'):

$$(97) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta_1 - \Theta_2 &= \frac{l}{Tv} \left[(n_1 - n_2) + \frac{\Omega_e}{v} (n_1^2 - n_2^2) (1 - k) \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_1^2 T}{\omega_1} \frac{\partial\omega_1}{\partial T} - \frac{n_2^2 T}{\omega_2} \frac{\partial\omega_2}{\partial T} \right]. \end{aligned} \right.$$

Bei der Differentiation von ω_1 und ω_2 nach T kann das erste Glied ignoriert werden, da sein immerhin kleiner Differentialquotient (97) mit dem Factor $(n_1^2 - n_2^2)$ multiplicirt eingeht und demgemäss nur geringen Einfluss ausübt. Das zweite und dritte Glied erhält in (97) den Factor $(n_1^2 + n_2^2)$, wirkt also bedeutender ein. Seine Grössenordnung zu beurtheilen, nehmen

wir nur einen extremen Fall vor, indem wir $P' = 0$ und Q' von T unabhängig setzen, eine Annahme, über die oben p. 387 gesprochen ist.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \omega_1^o}{\partial T} &= -\frac{Q'}{2T^2}, & \frac{\partial \omega_2^o}{\partial T} &= +\frac{Q'}{2T^2} \\ &= -\frac{\omega_1^o - \omega_2^o}{2T}, & &= +\frac{\omega_1^o - \omega_2^o}{2T},\end{aligned}$$

und daraus folgt bei Beschränkung auf die erste Potenz von $(n_1 - n_2)$ nach einigen Reductionen:

$$\Theta_1 - \Theta_2 = \frac{l}{T^2} (n_1 - n_2) \left(1 + \frac{\Omega_e}{v} n (3 - 2k) \right).$$

Die gemachte Annahme würde also einen merklichen Einfluss der Translation ergeben, und die Mascart'schen Beobachtungen, welche einen solchen nicht mit Sicherheit erkennen liessen, würden als eine Bestätigung der Michelson'schen anzusehen sein, nach welchen der Aether an der Erdoberfläche relativ zur Erde nahezu ruht.

Eine besondere Schwierigkeit liegt für die genauere theoretische Verfolgung des obigen Problems darin, dass nach unserer Vorstellung die Erscheinungen der Dispersion zum Theil durch intramoleculare Vorgänge bedingt sind, die sich der Behandlung mit unseren theoretischen Hilfsmitteln entziehen. Ob wir gleich nämlich aus den benutzten Grundsätzen heraus für jede Gattung der Erscheinungen eine Abhängigkeit von der Farbe erhalten haben, so dürfen wir diese Gesetze doch nur als Grenzwerte, etwa für besonders einfache moleculare Constitution der ponderablen Substanz ansehen, die vielleicht in Wirklichkeit niemals vollkommen erreicht ist. Demzufolge müssen wir annehmen, dass in allen anderen Fällen die Parameter unserer Differentialgleichungen in allgemein nicht bestimmbarer Weise von der Schwingungsdauer abhängen. Wie dies für ruhende Medien eine Verzichtleistung auf eine erschöpfende Theorie der Dispersion einschliesst, so naturgemäss auch bei bewegten Medien diejenige auf eine vollständige Erklärung der Erscheinungen, bei welchen die Dispersion wesentlich in Betracht kommt.

Ausser dem eben besprochenen Problem der Drehung der

Polarisationsebene gehört hierher naturgemäss die Aenderung der Dispersion und Absorption infolge der Translation.

Zu der ersten Frage sei daran erinnert, dass die im V. Abschnitt durchgeführte Berechnung des Einflusses der Translation auf die prismatische Ablenkung zu der Formel führte:

$$\Delta e_2 = \frac{n^2 \sin \alpha \left(\Omega_e \frac{n^2 - 1}{n^2} - \delta \omega \right)}{v \cos e_2 \cos r_1}.$$

Wird dabei die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Schwingungsdauer T berücksichtigt, so folgt nach dem zu Formel (70) Gesagten:

$$(98) \quad \Delta e_2 = \frac{n \sin \alpha \left(\Omega_e \frac{n^2 - 1}{n^2} - \delta \omega - \frac{\partial \omega}{\partial T} \delta T \right)}{v \cos e_2 \cos r_1}.$$

Hierin ist wieder die infolge der gemeinsamen Translation von Lichtquelle und Prisma eintretende Aenderung der Schwingungsdauer im Prisma:

$$\delta T = - \frac{T \Omega_e}{\omega}.$$

Damit also die Ablenkung für alle Farben gleichmässig streng von der Translation unberührt bliebe, wäre nöthig, dass die directe Einwirkung derselben auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die durch unsere Theorie nur in der Form $\delta \omega = \Omega_e k$ gegeben ist, sich genauer bestimmte:

$$(98') \quad \delta \omega = \Omega_e \left(\frac{n^2 - 1}{n^2} + \frac{T}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial T} \right),$$

also im allgemeinen mit der Farbe wechselte. Soviel ich weiss, liegen noch keine ausführlichen Beobachtungen vor, die bestimmte Schlüsse hierüber gestatten.

Hinsichtlich der zweiten Frage, der Aenderung der Absorption infolge der Bewegung, ist nur auf das p. 386 Ausgeführte hinzuweisen, wonach unsere Theorie es wahrscheinlich erscheinen lässt, dass ein bewegtes Medium mit auswählender Absorption die Maxima der Absorption unverändert bei denselben Schwingungsdauern behält, wenn auch der entgegengesetzte Fall nicht absolut ausgeschlossen ist.

XI. Ueber das physikalische Verhalten von Lösungen der Colloide; von Ch. Lüdeking.

In einer Wied. Ann. 25. p. 145. 1885 publicirten Abhandlung haben Prof. Eilh. Wiedemann und ich gezeigt, dass die Spannkraft des Wassers über einer Gelatinelösung bei 40° kleiner ist als über reinem Wasser. Nach Guthrie¹⁾ sollte aber der Siedepunkt einer Lösung von Gummi mit 40 Proc. Gehalt bei 98° und der einer solchen von Gelatine mit 45 Proc. Gehalt bei 97,5° liegen. Es steht dies in Widerspruch mit unseren Resultaten. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Eilh. Wiedemann die Untersuchungen in erweitertem Maasse wieder aufgenommen, um den Grund der von Guthrie beobachteten Erscheinung zu finden.

1) *Spannkraft von Lösungen colloider Substanzen.* Untersucht wurden Gelatine, Gummi arabicum, Traganthgummi, Dextrin, Stärke und Agar-Agar. Ich bestimmte die Siedepunkte und in einzelnen Fällen die Dampfspannungen verschiedener Lösungen.

1) *Gummi arabicum* Benutzt wurde reiner gepulverter Gummi. Eine 40 procentige Lösung desselben wurde in ein weites Reagirglas gegossen und dies dann in siedendes Wasser oder in eine Salzlösung mit einem Siedepunkt von 103° getaucht. Um die Dampfbildung zu erleichtern, wurden Platinstückchen in die Gummilösung geworfen. Beim Erhitzen im Wasserbade begann bei etwa 90° eine langsame Blasenentwicklung, deren Lebhaftigkeit mit steigender Temperatur zunahm, und zwar bis zu der höchsten erreichbaren Temperatur von 99,8°. Die Blasenentwicklung trug indess nicht den Charakter einer Dampfbildung. In der That zeigte eine Prüfung mit Kalkwasser, dass dieses sich trübte, das Gas also aus Kohlensäure bestand. Zugleich wurde die helle Lösung um so dunkler, je länger das Erhitzen und die Gasentwicklung anhielt. Die Gasentwicklung trat auch unter einem Druck von mehreren Millimetern Quecksilber ein.

Beim Erhitzen in einem Salzbad stieg die Temperatur

1) F. Guthrie, Phil. Mag. (5) 2. p. 219. 1876.

bis zu 100°, und hier trat zu der Kohlensäureentwicklung noch ein wirkliches Sieden. Die Blasen waren viel grösser und entwickelten sich sehr viel lebhafter.

Anderer reinster sudanesischer Gummi lieferte weniger Kohlensäure als der obige gepulverte. Auch seine Lösung siedete bei 100°. Der Siedepunkt von Gummilösungen fällt also nahe mit dem des Wassers zusammen. Das von Guthrie beobachtete Sieden bei niederer Temperatur rührt von einer Zersetzung her.

Gelatine. Eine 50 procentige Gelatinelösung aus der feinsten im Handel vorkommenden Gelatine wurde durch Kochen in einem Salzwasserbad vollkommen von Luft befreit, was sonst nur äusserst schwierig ist.

Erhitzte man sie dann in einem Wasserbad, so stieg die Temperatur bis 99,8°, ohne dass auch nur eine Dampfblase sich gezeigt hätte. In dem Salzbad kam sie sehr bald zum Sieden, und zwar entwickelten sich die ersten Dampfblasen, als ein in der Mitte der Gelatine befindliches Thermometer 98° zeigte, sodass scheinbar der Siedepunkt der betreffenden Lösung bei dieser Temperatur lag. Es rührt dies aber nur daher, dass infolge der grossen inneren Reibung keine Convectionsströme sich ausbilden können, und dass daher die Gelatinetheilchen in der Nähe der Wände zunächst eine höhere Temperatur als die in der Mitte gelegenen hatten. Nach wenigen Minuten nahm aber die ganze Masse die Temperatur von 99,8° an, die vollkommen constant blieb. Der Siedepunkt der Gelatinelösung fällt also sehr nahe mit dem des reinen Wassers zusammen. Eine Bestimmung der Spannkraft¹⁾ der Gelatinelösung ergab, dass diese nur etwa 2—3 mm kleiner ist als die des Wassers, was mit dem obigen Resultat übereinstimmt.

1) Die Spannkraftbestimmungen geschahen nach der Methode von Hrn. G. Wiedemann. Die Gelatinemischungen wurden nach dem Auskochen, um sie von Luft zu befreien, in kleine Stücke von 1—2 g geschnitten, in die Röhre eingeführt und dort durch kleine Eisenklammern festgehalten. Die Röhren wurden dann, um Wasserverlust zu vermeiden, sehr schnell mit einer Töpler'schen Pumpe evacuiert und mit Quecksilber im Vacuum gefüllt.

Eine 40-procentige Lösung von *Tragantgummi* gab eine Spannkraftsverminderung von 2 mm, eine 1,55-procentige von *Agar-Agar* gar keine, eine 54-procentige von *Dextrin* eine solche von 10 mm. Alle diese Lösungen, sowie auch eine 40-procentige *Stärkelösung* siedeten bei 100°.

Eine einfache Ueberlegung zeigt auch, dass der Dampf aus einer Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit wohl eine niedere, aber nie eine höhere Spannkraft haben kann, als der der reinen Flüssigkeit. Würde etwa schon bei 98° der aus der Gelatinelösung austretende Wasserdampf die Spannkraft von 760 mm besitzen, so müsste derselbe sich sogleich wieder zu flüssigem Wasser condensiren, das sich mit der flüssigen Masse mischen würde.

Für das weitere Studium des Verhaltens von Gelatine-wassermischungen unterhalb von ca. 30° ist zu beachten, dass feste Gelatine bei gewöhnlicher Temperatur nur eine begrenzte Quantität Wasser aufzunehmen vermag, aber mit jedem Quantum desselben mischbar ist, falls man beide zusammen über 35° erhitzt und dann abkühlen lässt.

2) *Gefrieren von Stücken aus Gelatine-Wasser-Mischungen und von Gummilösungen.* — Stücke aus wasserhaltiger Gelatine, die 25 bis 40 Proc. Gelatine enthielten, wurden in Reagirgläser von cylindrischer Form gegossen und dieselben in der Axe mit einer Höhlung zur Aufnahme der Thermometerkugel versehen. Man brachte sie während mehrerer Stunden in einen Raum von -18°. Trotzdem, dass die Temperatur der Gelatine weit unter Null Grad, wie das Thermometer anzeigte, sank, so behielt dieselbe doch ihre Elasticität vollkommen bei und zeigte keine Andeutung von Gefrorensein. Das Resultat wurde durch mehrfach wiederholte Versuche bestätigt.

Die Versuche wurden darauf in der Weise abgeändert, dass dünne Schnitte der obigen Gelatine auf Objectgläser gelegt, der niederen Temperatur ausgesetzt und dann unter dem Mikroskop in polarisirtem Licht untersucht wurden. In der verdünnten Lösung hatten sich Nester von Eiskrystallen ausgeschieden, was an der Aufhellung des Gesichtsfeldes an einzelnen Stellen erkannt werden konnte, während die Haupt-

masse dunkel blieb. Demnach erstarrt die wässerige Gelatine bei sehr tiefer Temperatur nicht als ein Ganzes, sondern wie bei einer Salzlösung scheidet sich ein Theil des Wassers als Eiskrystalle aus.

Damit stimmt auch eine andere Beobachtung überein. Giesst man Gelatine-Wasser-Mischungen in Platten und legt sie an sehr kalten Tagen ins Freie, so bedecken sie sich mit einer Eisschicht; nach Fortnahme derselben ist die übrig bleibende Masse noch immer vollkommen biegsam und durchsichtig, und nur hier und da sind einzelne weissliche Flecken vorhanden.

Eine 50-procentige Lösung von Gummi arabicum erstarrte nicht bei -18° , dagegen geschah dies bei verdünnteren; diese Resultate stimmen nicht mit den von Guthrie überein, der meinte, dass bei Gelatine und Gummi die ganze Masse erstarre.

3) *Specifische Gewichte verschieden concentrirter Lösungen von Colloiden.* — Die einzigen Versuche über die specifischen Gewichte von Gemischen von Colloiden und Wasser rühren, soweit mir bekannt, von W. Schmidt¹⁾ her.

Ich habe die specifischen Gewichte von wässriger Gelatinelösung untersucht, vor allem, um zu sehen, eine wie grosse Contraction das Wasser bei seiner Aufnahme durch Gelatine erfährt.

Ich stellte die ersten Versuche in der Weise an, dass ich direct die specifischen Gewichte einer 50-procentigen, einer 25-procentigen und einer 10-procentigen Gelatinelösung ermittelte. Es wurden Stücke der Gelatine in Luft und dann in Wasser gewogen; bei der Kürze der Dauer der letzteren Wägung konnte die Gelatine während derselben nur minimale Wassermengen aufnehmen. Es ergaben sich für die specifischen Gewichte selbst, sowie die unter der Annahme berechneten, dass Wasser und Gelatine sich ohne Contraction mischen, die folgenden Werthe:

1) W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. p. 337. 1861.

	Sp. Gew. gefunden	berechnet	Differenz	$\frac{S}{S'}$
	S	S'		
50% Gelatinelösung	1,242	1,206	0,036	1,02985
25 " "	1,135	1,103	0,032	1,02901
10 " "	1,069	1,0412	0,0278	1,02669

Das specifische Gewicht der reinen Gelatine war 1,412; wie man sieht, ist das gefundene specifische Gewicht beträchtlich grösser, als das berechnete; es hat also eine starke Contraction stattgefunden, und zwar ist die Contraction bei den ersten Mengen aufgenommenen Wassers grösser als bei den letzten.

Unter der Annahme, dass nur das Wasser bei dem Hydrationsprocess der Gelatine condensirt wird, berechnet sich leicht, dass in der 50 procentigen Gelatinelösung 1 g Wasser den Raum von 0,90201 ccm, in der 25 procentigen Gelatinelösung den Raum von 0,93748 ccm, in der 10 procentigen Gelatinelösung den Raum von 0,96069 ccm einnimmt.

Die Thatsache, dass bei der Aufnahme des Wassers durch Gelatine eine Contraction eintritt, lässt sich noch in anderer Weise nachweisen.

Man nimmt eine beliebige Mischung von Gelatine mit Wasser, wägt dieselbe in Wasser, lässt dieselbe einige Zeit trocknen und wägt sie wieder in Wasser. Ist dann das Gewicht des untersuchten Körpers in Wasser ein kleineres, so muss er an Volumen zugenommen, an Substanz verloren haben, oder ein Theil (in diesem Fall Wasser), dessen specifisches Gewicht grösser als Eins ist, hat sich in einen solchen vom specifischen Gewicht Eins verwandelt. Hat aber das verdunstete Wasser ein specifisches Gewicht, grösser als Eins, so muss es in einem condensirten Zustand gebunden sein.

Die Tabelle enthält die Resultate für die verschiedenen Gelatinen, die p Proc. Gelatine enthalten, und zwar das Gewicht in Wasser zur Zeit Null und nach x Stunden:

$p = 50$	$x =$	0	24	32	36
		$=$ 1,766	1,740	1,734	1,724
$p = 10$	$x =$	0	12	24	
		$=$ 0,307	0,280	0,251	

Ferner wogen p -procentige Lösungen nach acht Tagen, die ursprünglich x_0 Gramm wogen, x Gramm in Wasser:

$p = 10$	$x_0 = 0,269$	$x = 0,248$
$p = 20$	$x_0 = 0,231$	$x = 0,217$
$p = 50$	$x_0 = 0,168$	$x = 0,161$

Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das Wasser in den Gelatinelösungen stark condensirt ist.

Es wurde ferner eine 20procentige Gelatine-Wassermischung dargestellt und ein Stückchen derselben behufs Bestimmung des specifischen Gewichts in Luft und in Wasser gewogen. Dann wurde dasselbe vollkommen ausgetrocknet und während der Austrocknung zu verschiedenen Zeiten specifische Gewichtsbestimmungen angestellt. Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Daten.

Gew. in Luft	Proc. Gelatine	Gew. in Wasser	Spec. Gew.
5,023	20%	0,578	1,130
4,016	25 "	0,478	1,135
2,008	50 "	0,399	1,247
1,432	70 "	0,337	1,308
1,184	85 "	0,318	1,367
1,003	100 "	0,293	1,412

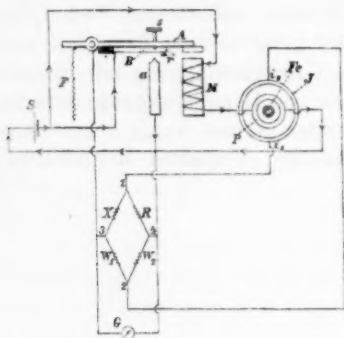
Die Resultate stimmen sehr gut mit den oben erhaltenen überein. Es zeigt sich auch auf diesem Wege, dass Wasser durch Gelatine unter Condensation gebunden wird und steht dieses Resultat in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der calorimetrischen und Dampfspannungsversuche.

In einer bald erscheinenden Arbeit werde ich weitere Versuche über das physikalische Verhalten der Colloide mittheilen.

XII. Neue Methode zur Widerstandsmessung der Electrolyte; von Johann Carl Fürthner.

Bei Widerstandsmessungen von Electrolyten verwendet man bekanntlich zur Vermeidung der Polarisation häufig Wechselströme eines Inductionsapparates. Wird die Wheatstone'sche Brückenmethode angewendet, so kann die Stromlosigkeit des entsprechenden Brückenweiges nur durch ein Electrodynamometer oder ein Telephon nachgewiesen werden; gewöhnlich wird ein Telephon zu diesem Zwecke verwendet. Bei Benutzung eines solchen kann aber aus dem Tönen desselben nicht erkannt werden, ob der variable Widerstand vergrößert oder verkleinert werden muss, auch ist dasselbe nicht zum Schweigen zu bringen, was die Messung erschwert und eine Ungenauigkeit von einigen Procenten zur Folge hat.

Ohne den erwähnten Vorzug der Anwendung von Wechselströmen aufzugeben, lassen sich diese und andere Nachtheile der Anwendung eines Telephons (physische Ermüdung und Isolirung des Beobachters) aber beseitigen, wenn man in den Zweigen X , R , w_1 und w_2 (s. Fig.) die Wechselströme beibehält, die in der directen Verbindung von 3 und 4 etwa vor-



handenen Wechselströme aber in directe und inverse Ströme trennt, wodurch man Ströme von einer Richtung erhält, welche man mittelst eines Galvanometers nachweisen kann.

Zur Erzeugung von Inductionsströmen gleicher Intensität und Zeitdauer wird die Helmholtz'sche Vorrichtung

angewendet, wodurch die directen Ströme nicht durch Unterbrechung, sondern durch Kurzschliessung der Primärstromleitung zu Stande kommen. Bei dem beschriebenen Apparate

zur Trennung der Inductionsströme ist daher die mit dem einen Pole der Primärstromquelle S verbundene Feder B unten angebracht. Der Contact a steht mit dem anderen Pole in Verbindung, und der Electromagnet M , sowie die Primärspule P sind mit den Polen der Primärstromquelle direct verbunden. Die Schraube s dient nur zur Begrenzung der Hubhöhe.

In der Ruhelage, wenn A die Schraube s berührt, ist der Strom durch die Primärspule P und den Electromagnet M geschlossen, und dieser zieht den Anker an. Bei der Abwärtsbewegung erreicht die Feder B den Contactstift a , wodurch für den Primärstrom ein kurzer Schluss hergestellt wird und Spule P , sowie Electromagnet M ausgeschaltet werden. Infolge der Gegenwirkung der Feder F erfolgt die entgegengesetzte Bewegung, wodurch sich B von a entfernt, wodurch die Primärspule und der Electromagnet wieder eingeschaltet werden, und sich dasselbe wiederholt.

Es steht das eine Ende i_1 der Inductionsspule J mit 1, das andere Ende i_2 mit 2 in Verbindung. Der Wechselstrom durchfließt also die Zweige X , R , w_1 und w_2 , wo X den zu messenden Widerstand, R den Rheostat, w_1 und w_2 die Verhältnisswiderstände vorstellen.

Zur Trennung der in der directen Verbindung von 3 und 4 etwa vorhandenen Ströme ist 3 mit dem Balken A , 4 mit dem Contactstifte a verbunden.

Wenn der Electromagnet den Anker anzieht, und die Feder B den Contactstift a erreicht, wodurch die directen Inductionsströme zu Stande kommen, werden die in der directen Verbindung von 3 und 4 etwa vorhandenen Ströme durch den Balken und die Contactsäule kurz geschlossen. Entfernt sich B von A , so ist die Inductionsstromleitung durch den Balken und die Contactsäule bereits unterbrochen, und die inversen Inductionsströme durchfließen die Nebenschliessung, in welcher sich das Galvanometer G befindet.

Aus dem etwa vorhandenen Nadelausschlage ist zu sehen, ob eine Vergrößerung oder Verkleinerung des variablen Widerstandes nöthig ist, was selbst bei Verwendung eines Electrodynamometers nicht sofort zu erkennen ist.

Bei Messungen, welche im physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien vorgenommen worden sind, hat sich ergeben, dass nach der eben beschriebenen Methode in viel kürzerer Zeit genauere Resultate zu erhalten sind, als bei Anwendung eines Telephons.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die Substitutionsmethode zur Widerstandsmessung der Electrolyte verwenden, indem der zersetzbare Leiter und hierauf der Rheostat in die Wechselstromleitung der Inductionsspule geschaltet werden, während sich das Galvanometer in einer Leitung befindet, welche nur von Strömen einer Richtung durchflossen wird.

Bei Widerstandsmessungen der Electrolyte mittelst des Differentialgalvanometers wird die von dem einen Ende der Inductionsspule ausgehende Leitung in zwei Zweige getheilt; in die eine Zweigleitung ist der Electrolyt, in die andere der Rheostat geschaltet. Um Inductionsströme von einer Richtung in jedem Zweige zu erhalten, muss die Trennung der Ströme in jeder dieser beiden Leitungen besonders erfolgen, wozu ein von dem Verfasser in der Wiener Zeitschrift für Electrotechnik¹⁾ beschriebener Apparat dienen kann.

Selbstredend kann wie bei dem in Fig. 1 dargestellten Apparate die Helmholtz'sche Vorrichtung angewendet werden, und es kann die Trennung der Inductionsströme auch in der Weise erfolgen, dass die einen Inductionsströme in Nebenschliessungen erhalten werden, in welche die Rollen des Differentialgalvanometers entsprechend geschaltet sind.

1) J. C. Pürthner, Oscillirender Commutator. Heft III. 1888.